

50376
1994
31

N° d'ordre : 1274

50376
1994
31

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

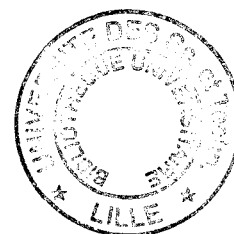
pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

par

Isabelle MARGOTTIN-SUISSE

Ingénieur E.N.S.C.L.



**OLIGOMERISATION ET TELOMERISATION DU
BUTADIENE SUR DES COMPLEXES DU NICKEL
COORDINES PAR DES LIGANDS CHIRAUX
AMINOPHOSPHINEPHOSPHINITES ET BIS(AMINOPHOSPHINES)**

Soutenu le 21 janvier 1994 devant la commission d'examen :

MM. A. MORTREUX	Président
G. PEIFFER	Rapporteur
D. NEIBECKER	Rapporteur
Y. CHAUVIN	Examineur
J. BROCARD	Examineur

A mes parents

A Philippe,

A Véronique, Florence et Christel

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, URA 402, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction du Monsieur A. Mortreux, Professeur à l'Université de Lille I.

Je ne saurais oublier la mémoire de Monsieur le Professeur Petit qui m'a accueillie dans son laboratoire et je tiens à témoigner ici du souvenir reconnaissant que je conserve.

Je remercie particulièrement les personnes qui ont accepté de faire partie du jury.

Mes remerciements vont tout spécialement à Monsieur André Mortreux pour les précieux conseils qu'il m'a toujours prodigués. Il me fait l'honneur de présider ce jury.

Messieurs Gilbert Peiffer, Professeur à l'Université d'Aix-Marseille et Denis Neibecker, Directeur de Recherches au Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse ont bien voulu juger ce travail. Je les en remercie vivement.

Monsieur Yves Chauvin, Directeur du laboratoire de catalyse de l'Institut Français du Pétrole me fait l'honneur de siéger à ce jury. Je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Jacques Brocard, Professeur à l'Université de Lille I, qui a accepté de participer à ce jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus vive reconnaissance.

Mes remerciements vont également à Madame Francine Agbossou, Chargée de Recherches au CNRS et à Monsieur Sylvain Pellegrini, Maître de Conférences à l'Université de Lille I, pour les longues discussions que nous avons eues ensemble.

Je ne saurais oublier mes camarades de laboratoire pour leur amitié, leur bonne humeur et les bons moments passés ensemble. Je tiens particulièrement à remercier Monsieur Alain Roucoux qui a été mon initiateur et Monsieur Hervé Bricout pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée. Tous deux ont toujours été très dévoués et patients à tous moments.

Je remercie également Mesdames Nicole Vandenberghe, Jocelyne Venant et Mademoiselle Nathalie Chapelet pour leur participation à la frappe de ce mémoire, Madame Méliet pour l'aide technique qu'elle m'a apportée, ainsi que le personnel de l'E.N.S.C.L., en particulier Madame Martine Beaumarez et Monsieur Philippe Lambourg, qui m'a permis d'effectuer mes travaux dans de bonnes conditions.

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	12
<u>CHAPITRE I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES REACTIONS D'OLIGOMERISATION DU BUTADIENE EN PRESENCE DE NICKEL</u>	15
I - Cyclooligomérisation du butadiène	18
I.1 - Cyclotrimérisation du butadiène	15
I.2 - Cyclodimérisation du butadiène	19
II - Oligomérisation linéaire du butadiène	22
II.1 - Formation des dimères linéaires	23
II.1.1 - Formation des octa-1,3,6-triènes	23
II.1.2 - Formation des octa-1,3,7-triènes	27
II.1.3 - Conclusion	28
II.2 - Cyclodimérisation du butadiène en MVCP	29
II.3 - Télomérisation du butadiène	34
II.3.1 - Télomérisation butadiène-alcool	34
II.3.2 - Télomérisation butadiène-amine	37
III - La synthèse asymétrique	40
III.1 - Généralités	40
III.1.1 - Introduction	40
III.1.2 - Concept de la catalyse énantiosélective	40
III.2 - Synthèses de composés optiquement actifs par codimérisation éthylène-oléfine	43
III.3 - Oligomérisation et télomérisation asymétriques du butadiène	44
III.3.1 - Dimérisation asymétrique du butadiène	44
III.3.1.1 - VCH chiral	45
III.3.1.2 - MVCP chiral	47
III.3.2 - Télomérisation asymétrique du butadiène	48

IV - Conclusion	49
<u>CHAPITRE II</u> : LES LIGANDS AMINOPHOSPHINEPHOSPHINITES ET BIS(AMINOPHOSPHINES)	51
I - Rappels sur les ligands AMPP	51
I.1 - Approche structurale	51
I.2 - Synthèses des ligands AMPP	52
I.2.1 - Ligands "aryl-AMPP"	52
I.2.2 - Ligands "alkyl-AMPP"	53
II - Les ligands bis(aminophosphines)	54
II.1 - A partir de diamines symétriques	54
II.2 - A partir de diamines dissymétriques	56
II.2.1 - Le précurseur	56
II.2.2 - Synthèses des ligands	58
II.2.2.1 - La (S)-ProNNP	58
II.2.2.2 - La (S)-Cp-ProNNP	58
II.2.2.3 - Coordinats mixtes	59
III - Essai de classification des ligands AMPP et bis(AMP)	60
III.1 - Effets stériques	60
III.2 - Effets électroniques	61
IV - Conclusion	65
<u>CHAPITRE III</u> : CYCLODIMERISATION DU BUTADIENE EN 2-METHYLENEVINYL CYCLOPENTANE	67
I - Objectifs	67
II - Essais de synthèses de ligands du type PN---OH	67

III - Essais de synthèses de complexes du type NiX₂L₂*	68
III.1 - Méthode classique	69
III.2 - Utilisation de sels de nickel anhydre	69
III.3 - Déplacement du coordinat PPh ₃ par l'ephos	70
IV - Résultats	71
IV.1 - Système Ni(COD) ₂ /L ₂ /CH ₃ OH	71
IV.1.1 - Résultats	71
IV.1.2 - Influence du rapport L/Ni	75
IV.1.3 - Influence de la basicité des ligands	76
IV.1.4 - Conclusion	77
IV.2 - Système Ni(acac) ₂ /NaBH ₄ /L ₂ /EtOH	77
IV.2.1 - Comparaison entre les systèmes Ni ⁰ et Ni ^{II} /Réd	77
IV.2.2 - Influence du rapport Réd/Ni	80
IV.2.3 - Conclusion	81
IV.3 - Du point de vue de l'asymétrie	81
V - Conclusion	83
<u>CHAPITRE IV : TELOMERISATION DU BUTADIENE AVEC DIFFERENTS NUCLEOPHILES</u>	85
I - Télomérisation du butadiène en présence de bis(aminophosphines)	85
I.1 - Synthèses des bis(aminophosphines)	
I.2 - Résultats expérimentaux	85
I.3 - Origine de la sélectivité observée avec les ligands bis(AMP)	88
I.4 - Conclusion	89
II - Télomérisation butadiène-phénol	89
II.1 - Rappels bibliographiques	89
II.2 - Résultats expérimentaux	90

III - Télomérisation butadiène-morpholine	91
III.1 - Rappels bibliographiques	91
III.2 - Résultats	91
III.3 - Conclusion	92
IV - Conclusion	93
<u>CHAPITRE V : CYCLODIMERISATION DU BUTADIENE EN 4-VINYLCYCLOHEXENE</u>	95
I - Objectifs	95
II - Effet du rapport ligand AMPP/Nickel en cyclodimérisation du butadiène	96
II.1 - Résultats	96
II.2 - Conclusion	100
III - Nouveaux ligands actifs en cyclodimérisation du butadiène : les bis(AMP)	100
III.1 - Choix du ligand	100
III.2 - Tests catalytiques	101
III.3 - Influence de la température	103
III.4 - Modification des groupements portés par les phosphores	105
III.4.1 - Synthèse du ligand	105
III.4.2 - Résultats	106
III.5 - Influence du rapport P/Ni	106
IV - Du point de vue de l'asymétrie	108
IV.1 - Rappel sur le mécanisme	108
IV.2 - Mécanisme proposé dans le cas de ligands bidentates chiraux	109
IV.3 - Calculs des énergies des états intermédiaires proposés	112
V - Conclusion	114

<u>CONCLUSION GENERALE</u>	116
<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	119
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	131
<u>ANNEXE : La modélisation moléculaire</u>	137

ABREVIATIONS ET SYMBOLES

*	Indique la chiralité
acac	Acétylacétonate
AMPP	Aminophosphinephosphinite
bis(AMP)	Bis(aminophosphine)
Bu	Butyle
BD	Butadiène
CDT	Cyclododéca-1,5,9-triène
COD	Cycloocta-1,5-diène
conv.	Conversion
Cp	Cyclopentyle
CPV	Chromatographie en phase vapeur
Cy	Cyclohexyle
DVCB	<i>cis</i> -1,2-Divinylcyclobutane
ee	Excès énantiomérique
Et	Ethyle
IR	Infra-Rouge
Me	Méthyle
MVCP	2-Méthylènevinylcyclopentane
OT	Octatriènes
P	Monophosphine
P ₂	Diphosphine chélatante
Ph	Phényle
R	Groupement alkyle ou aryle
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
VCH	4-Vinylcyclohexène

INTRODUCTION

Un grand nombre de synthèses industrielles chimiques reposent sur des procédés catalytiques qui mettent en oeuvre essentiellement la catalyse hétérogène mais aussi la catalyse enzymatique et homogène.

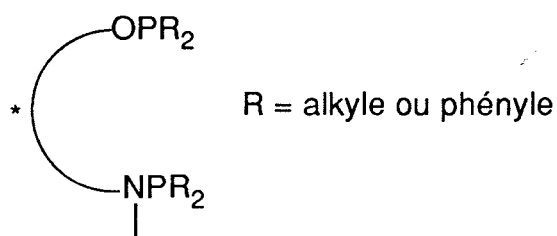
La catalyse enzymatique s'est principalement développée dans l'industrie agroalimentaire mais ses applications restent limitées en raison de ses conditions d'utilisation : aseptie, pH, température.

En revanche, la catalyse en phase homogène par les métaux de transition semble une alternative intéressante pour ces mêmes applications. En effet, celle-ci présente, outre l'avantage d'utiliser des conditions douces, la possibilité de contrôler la sélectivité d'une réaction en modifiant les paramètres qui sont associés au centre métallique.

Les complexes des métaux de transition ont ainsi trouvé de nombreuses applications industrielles telles l'oxydation de l'éthylène en acétaldéhyde catalysée par les complexes du palladium (procédé Wacker), la carbonylation du méthanol en acide acétique par du rhodium (procédé Monsanto), la cyclooligomérisation des diènes conjugués par le nickel.

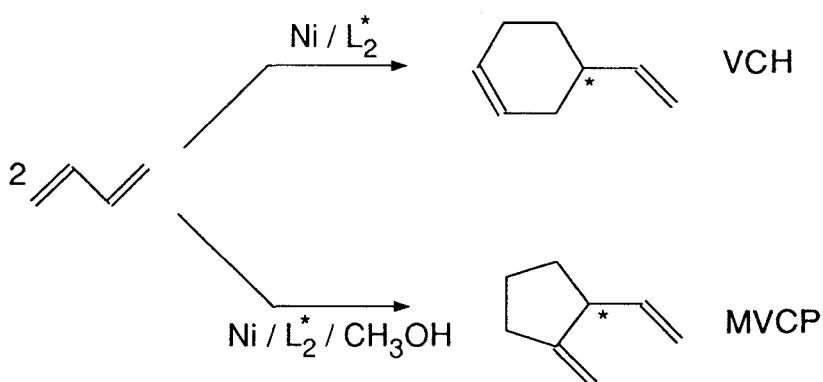
Une autre application de la catalyse homogène est la synthèse de molécules possédant un centre d'asymétrie. Les complexes solubles des métaux de transition associés à des ligands chiraux permettent, en effet, d'accéder à des produits optiquement purs d'un grand intérêt pour les industries pharmaceutiques et agrochimiques. Les coordinats utilisés sont généralement des phosphines optiquement actives dont la synthèse est souvent longue et délicate.

Par contre, le laboratoire a développé une série de ligands aisément accessibles en une seule étape à partir d'aminoalcools.



Ces coordinats, appelés aminophosphinephosphinites AMPP ont été testés dans de nombreuses réactions asymétriques : hydrogénation d'alcènes et de cétones, hydroformylation du styrène, codimérisation éthylène-oléfine, oligomérisation de diènes conjugués.

En particulier, la cyclooligomérisation du butadiène permet d'obtenir deux produits optiquement actifs, le 2-méthylènevinylcyclopentane (MVCP) et le 4-vinylcyclohexène (VCH) en fonction des conditions de la réaction et des ligands.

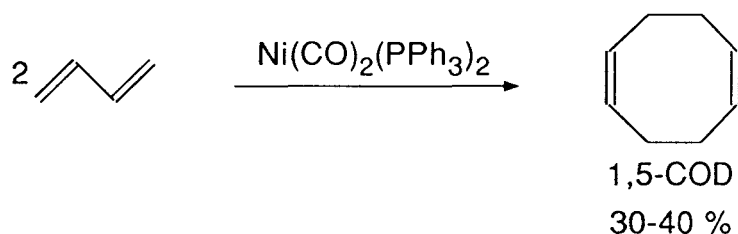


Nous nous sommes intéressés à la synthèse asymétrique de ces deux cyclooligomères en présence de systèmes catalytiques à base de nickel coordonné par des ligands AMPP et bis(aminophosphines) afin d'améliorer les sélectivités et les énantiosélectivités de ces réactions.

CHAPITRE I

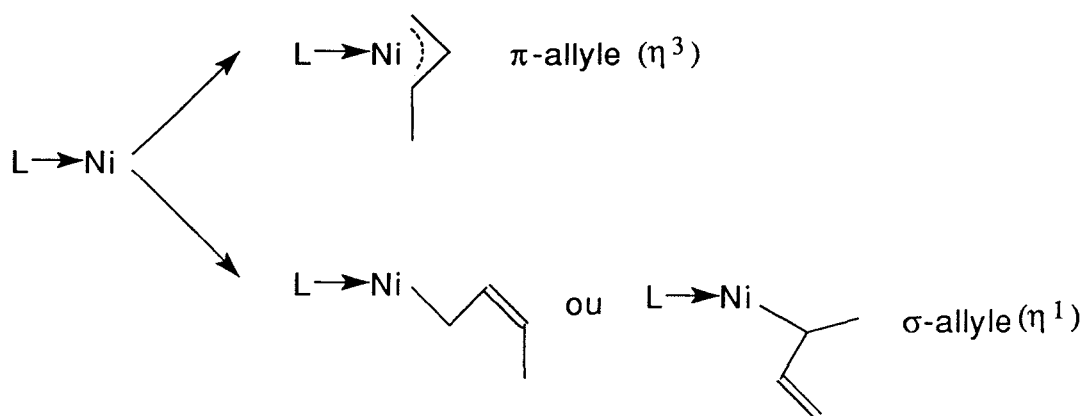
RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES REACTIONS D'OLIGOMERISATION DU BUTADIENE EN PRESENCE DE NICKEL

La découverte par Foster [1] en 1947 de la réaction de dimérisation du butadiène en cycloocta-1,5-diène en présence d'un système catalytique à base de nickel a été à l'origine des recherches dans le domaine des réactions de couplage entre diènes par des catalyseurs à base de nickel. Par la suite Reed [2] a aussi dimérisé le butadiène en cyclooctadiène à l'aide des catalyseurs utilisés par Reppe [3] pour la cyclisation de l'acétylène.

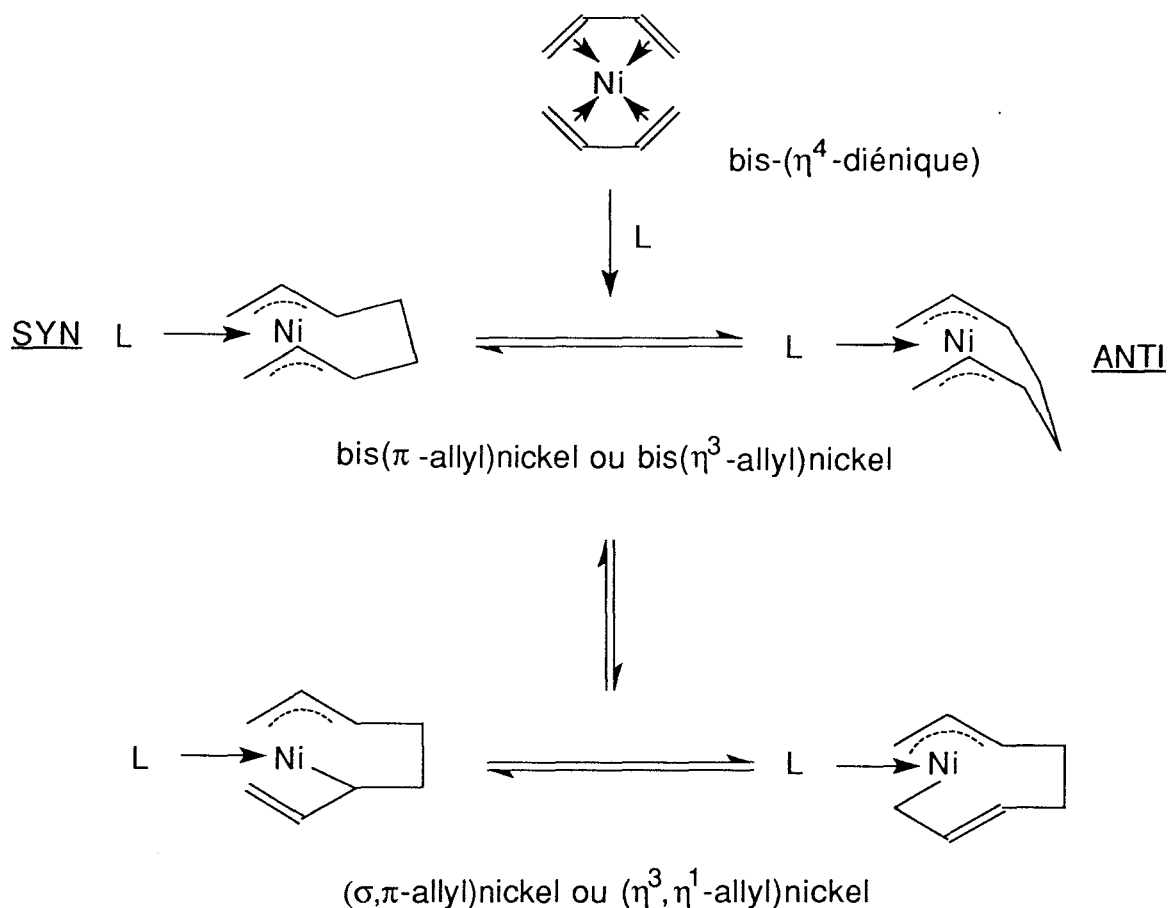


La chimie organométallique du nickel s'est ensuite développée grâce à Wilke qui a étudié en détail les réactions du couplage entre diènes [4]. Il a ainsi mis au point le concept de nickel nu. Ce dernier est un nickel zérovalent obtenu par réduction de sels de nickel en présence d'alkylaluminium et stabilisé temporairement par des coordinats donneurs de deux électrons.

Les diènes conjugués peuvent alors se coordiner sur le nickel soit par une soit par deux doubles liaisons. Dans ce dernier cas, le diène est considéré comme un ligand bidentate et forme un complexe de type η^4 -allyle. Celui-ci peut s'isomériser en une forme π ou η^3 -allyle. Si une seule des doubles liaisons est coordonnée sur le nickel, on obtient un complexe η^2 -allyle qui peut être isomérisé en un complexe σ ou η^1 -allylnickel.

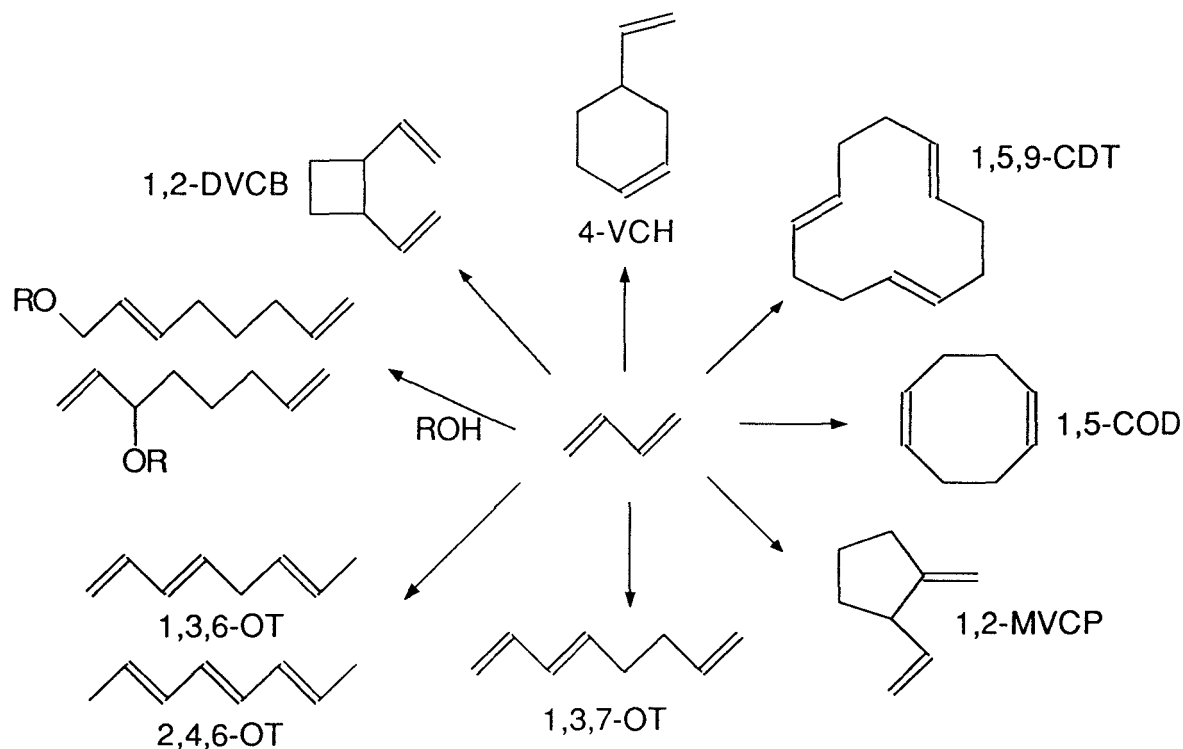


Avec deux unités diéniques, un complexe bis(π -allylique) peut être obtenu par couplage oxydant de deux diènes sur le métal et formation d'une liaison carbone-carbone. Ces intermédiaires ont été isolés par Wilke et son équipe [5,6] et les mécanismes proposés ne sont plus depuis lors remis en cause. Nous rappelons ci-dessous les complexes allyliques obtenus dans le cas du butadiène qui ont été isolés et caractérisés.



Wilke a montré que l'équilibre entre les complexes σ et π allyliques est fortement influencé par la nature du ligand L. Avec des ligands fortement basiques (par exemple avec la tricyclohexylphosphine), la forme σ -allyle est favorisée, tandis qu'avec les autres ligands, c'est la forme π -allyle qui prédomine.

Ainsi, en fonction du nombre, de la nature et de la structure des ligands ainsi que de la présence ou non d'un cocatalyseur, différents oligomères peuvent être obtenus :



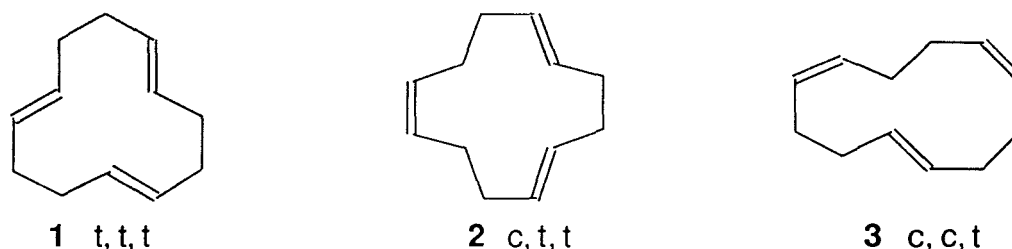
Nous pouvons donc distinguer deux types de réactions : [7,8]

- la cyclooligomérisation [9,10]
- la dimérisation linéaire et la télomérisation que nous allons détailler dans les paragraphes suivants. Nous ne traiterons que les systèmes catalytiques à base de nickel.

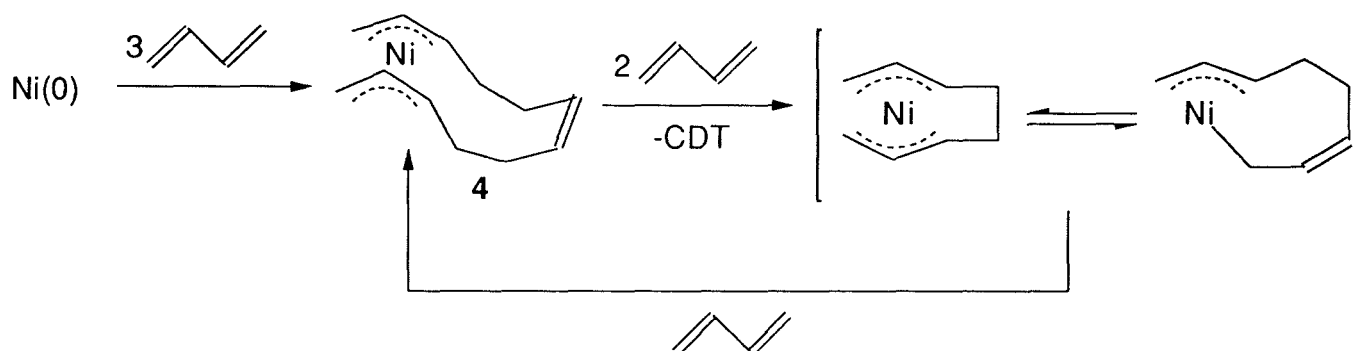
I - CYCLOOLIGOMERISATION DU BUTADIENE

I.1 - Cyclotrimérisation du butadiène

Les complexes du nickel zérovalent ne possédant pas de ligand permettent de trimériser le butadiène en 1,5,9-CDT [11,12,13]. Celui-ci est aussi obtenu en présence de nickel zérovalent associé à certains ligands donneurs tels les arsines, les stilbines et les amines tertiaires. Le principal produit de la réaction est le *trans, trans, trans*-CDT **1**. De faibles quantités de *trans, trans, cis* **2** et de *trans, cis, cis* **3** ainsi que des dimères cycliques sont aussi obtenus.



L'isolement du complexe bis(π -allyl)nickel **4** a permis de confirmer le mécanisme réactionnel proposé.

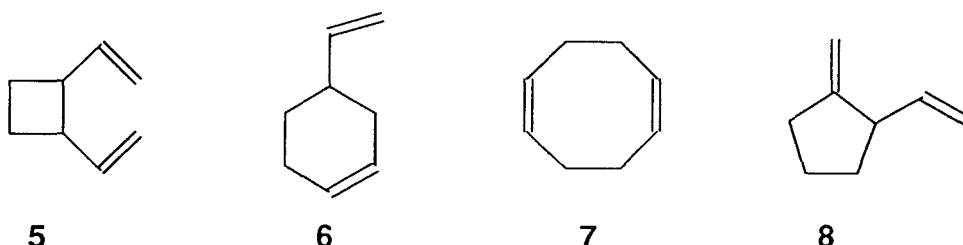


Il a été remarqué que le taux de trimérisation et les pourcentages en *c,t,t*, et *t,c,c* augmentaient avec la température [14].

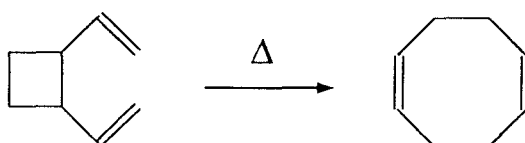
Il faut aussi noter les récents travaux de Schuchardt [15] qui a effectué la synthèse sélective du CDT avec des complexes du nickel supportés par des polymères organiques.

I.2 - Cyclodimérisation du butadiène

Les cyclodimères sont obtenus avec un système catalytique composé de nickel zérovalent associé à une phosphine ou un phosphite [16]. Les produits obtenus sont le *cis*-1,2-divinylcyclobutane **5**, le 4-vinylcyclohexène **6** et le cycloocta-1,5-diène **7**. La formation du quatrième cyclodimère, le 2-méthylènevinylcyclopentane **8** étant tout à fait particulière car intervenant seulement en présence d'un cocatalyseur, celle-ci sera discutée plus en détail dans un autre paragraphe (cf II-2).

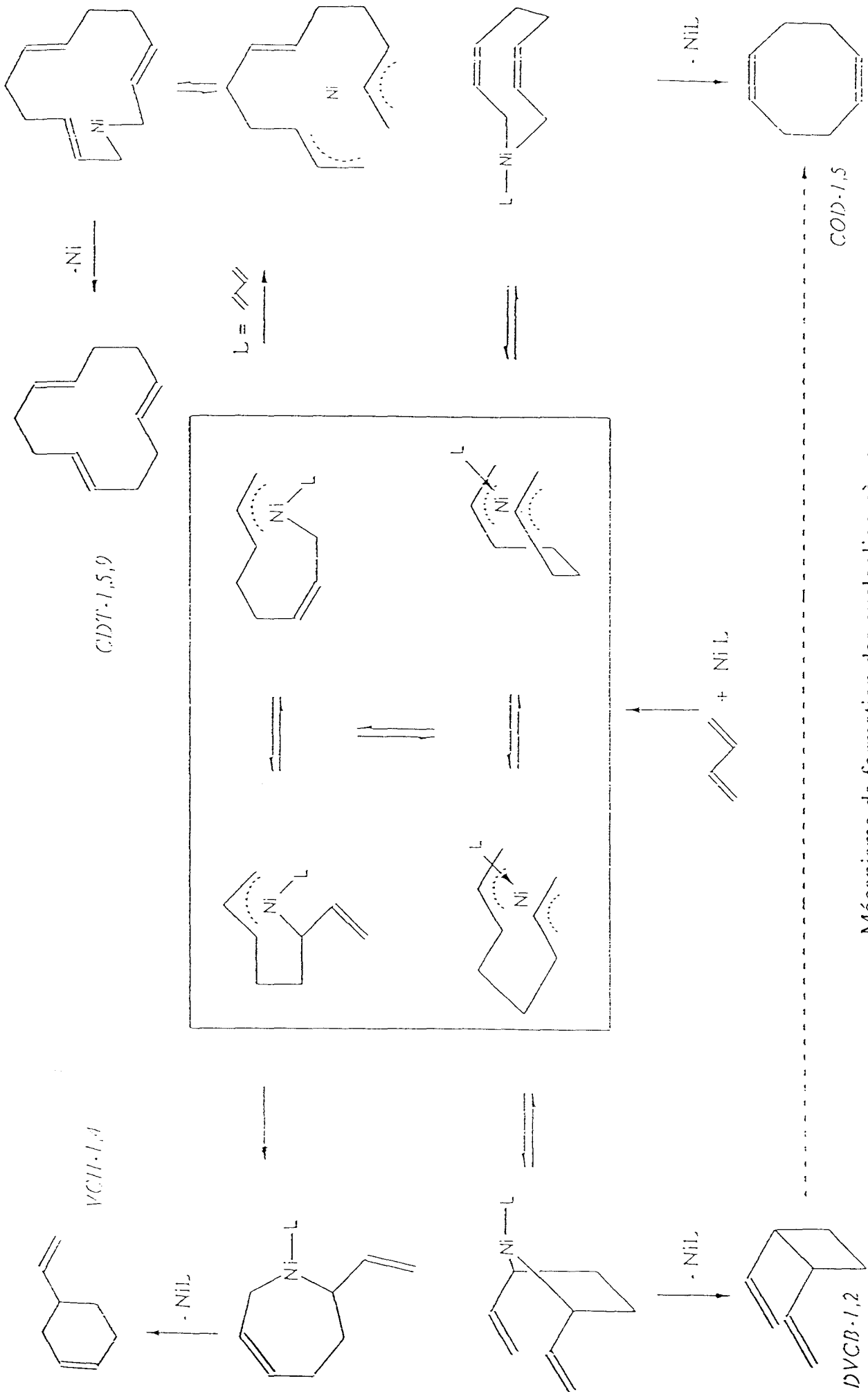


La distribution des produits **5**, **6** et **7** est influencée par les conditions opératoires [17] et la nature du ligand [18,19,20]. De plus, le rendement en DVCB **5** est limité par le réarrangement de Cope qui s'effectue facilement aux températures utilisées dans les réactions catalytiques. [21]



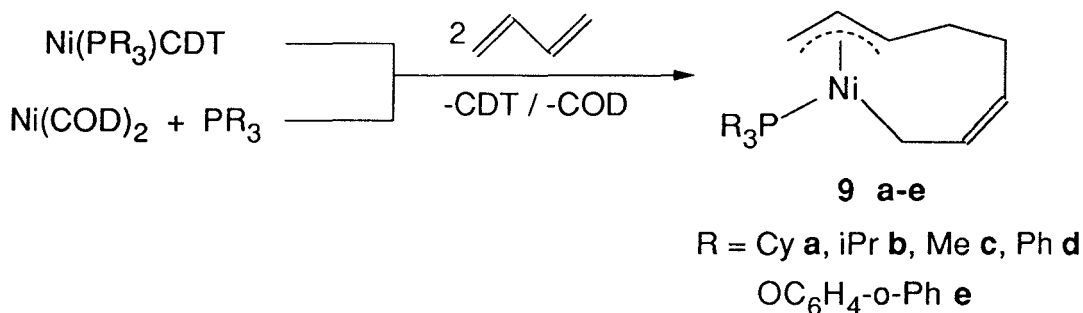
Un mécanisme "multi-step" a été proposé par Wilke et coll.[22] dans lequel 2 molécules de butadiène complexent l'atome de nickel et réagissent ensemble pour former une chaîne en C₈, laquelle dans une étape finale et sous l'influence d'autres molécules de butadiène se cyclise. Le schéma de la page suivante donne le mécanisme de la formation de tous les cyclodimères du butadiène.

Suivant la nature et le nombre de ligands, la réaction est orientée préférentiellement vers le COD ou le VCH.

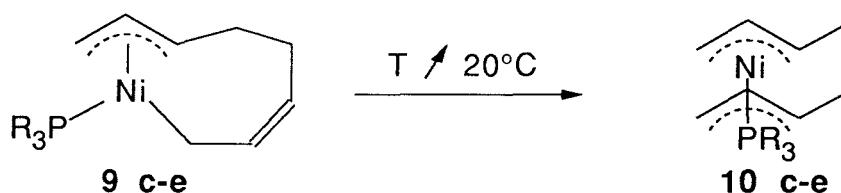


Mécanisme de formation des cyclooligomères du butadiène

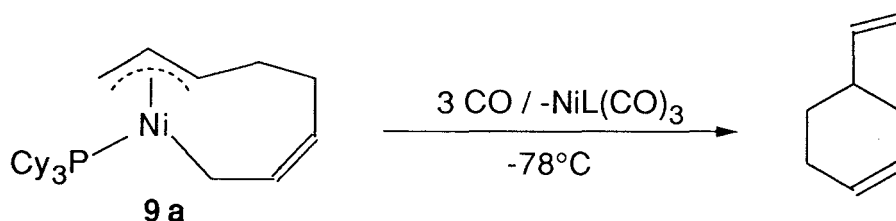
Le mécanisme a été confirmé par isolement de certaines espèces intermédiaires **9a-e** et leurs analyses en RMN ^{13}C et ^1H [23].

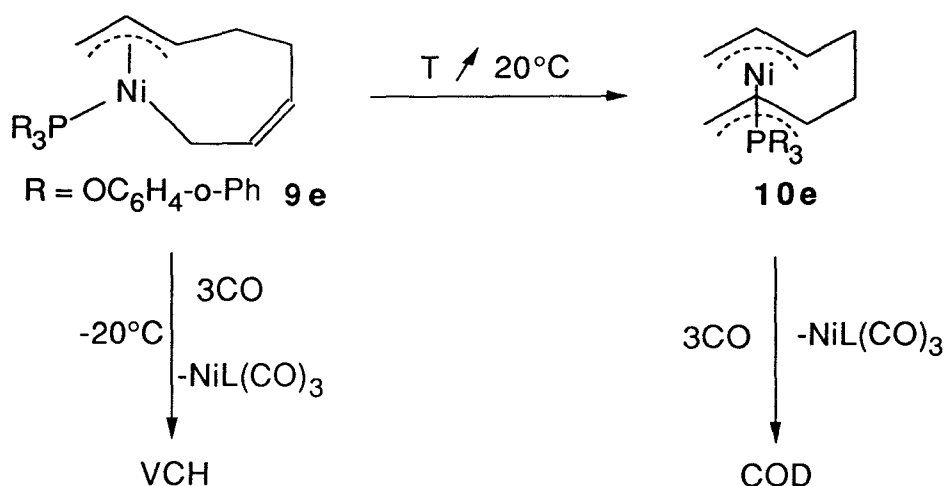


Les complexes **9a-e** évoluent différemment suivant l'encombrement et la basicité de la phosphine. Ainsi les espèces **9a** et **9b** ne s'isomérisent pas de -20°C à $+60^\circ\text{C}$ (température de décomposition) tandis que les complexes **9c-e** se réarrangent irréversiblement en une forme η^3, η^3 -octadiènediyl **10c-e**.



En présence de CO (trois équivalents), ces complexes mènent quantitativement au 4-VCH ou au 1,5-COD en fonction de la phosphine et/ou de la température.





D'autre part, il a été rapporté par L. H. Slaugh que le dioxyde de carbone influençait sur la distribution des produits avec les catalyseurs $[(PhO)_3P]_4Ni$ et $[(Ph_3P)_4Ni]$. En l'absence de CO_2 , le COD est le produit majoritaire tandis qu'en présence de CO_2 , le VCH est principalement formé [24].

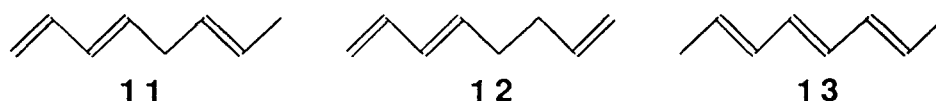
II - OLIGOMERISATION LINEAIRE DU BUTADIENE

Les mêmes catalyseurs que ceux utilisés en cyclodimérisation du butadiène peuvent être utilisés pour former préférentiellement des oligomères linéaires par addition d'un cocatalyseur, généralement une source protique (eau, amine, alcool). En effet, la formation de produits linéaires nécessite à un certain stade du cycle catalytique un transfert d'hydrogène. Contrairement au cas du fer ou du cobalt, celui-ci n'est pas spontané avec le nickel et nécessite un donneur de proton externe. Cette réaction d'oligomérisation est accompagnée d'une réaction de télomérisation entre le butadiène et le cocatalyseur qui peut, sous certaines conditions, devenir majoritaire. Les cocatalyseurs particulièrement actifs en dimérisation linéaire comprennent les alcools, les phénols et les amines secondaires tandis que les réactions de télomérisation sont généralement observées par addition de composés à méthylène actif, de triméthylsilanes et de cyanure d'hydrogène.

II.1 - Formation des dimères linéaires

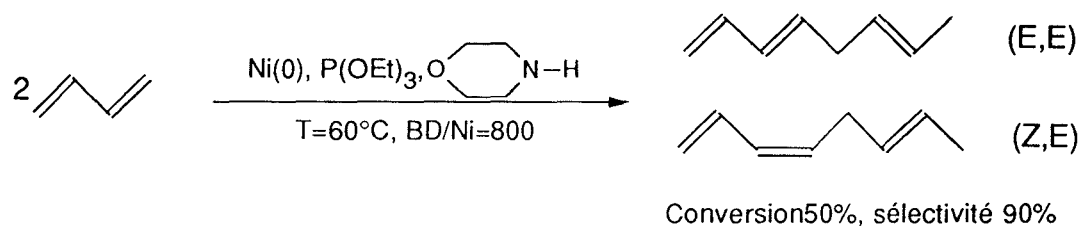
En général la catalyse est basée sur un système du type Ni(0)/L/alcool ou Ni(0)/L/amine. Des hydrures de nickel peuvent aussi être utilisés ainsi que des sels de nickel en présence d'un agent réducteur.

Les principaux produits sont les octa-1,3,6-triènes **11**, les octa-1,3,7-triènes **12** et les octa-2,4,6-triènes **13** dont les proportions varient en fonction du cocatalyseur et du ligand.

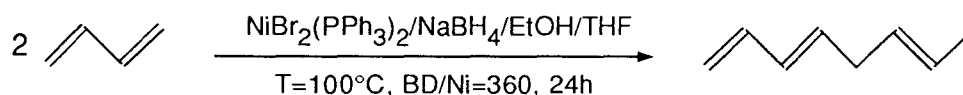


II.1.1 - Formation des octa-1,3,6-triènes

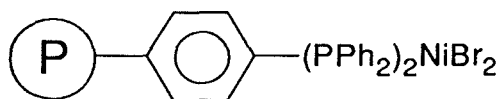
Les OT-1,3,6 ont été initialement obtenus sélectivement par Heimbach avec la morpholine ou tout autre dialkylamine comme cocatalyseur [25]. Néanmoins la conversion n'était que de 50 % et un mélange (E,E) + (Z,E) était formé.



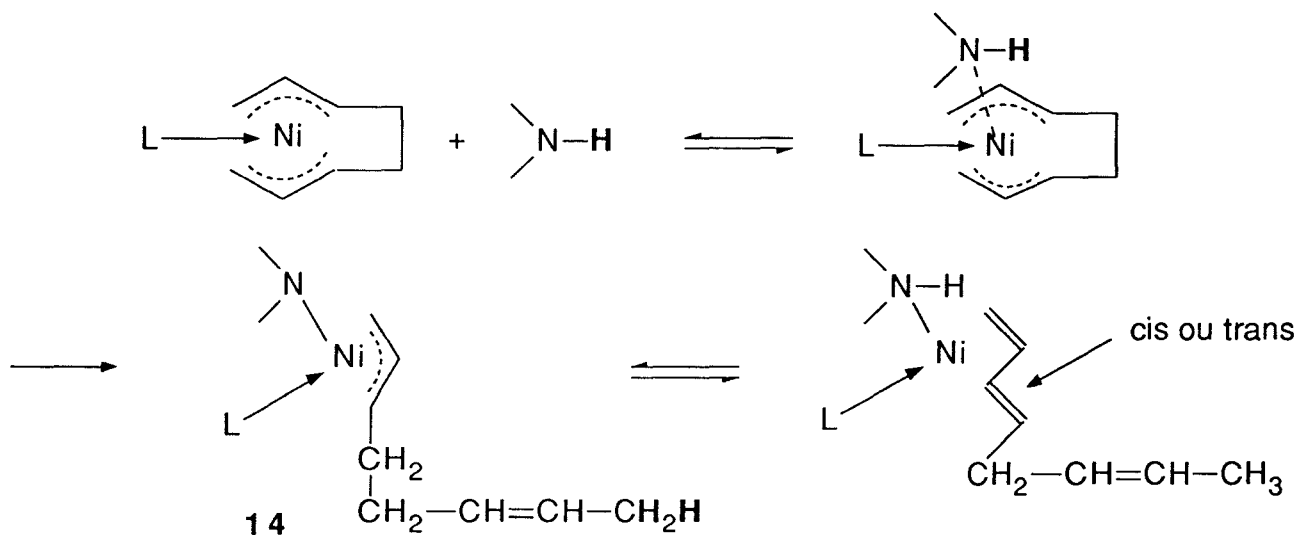
Cette réaction a été améliorée par Pittman qui a obtenu 99 % de OT-1,3,6 et une conversion de 95 % en utilisant le système suivant [26].



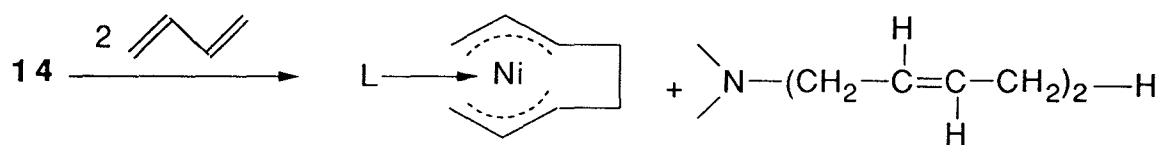
De plus afin de récupérer le catalyseur, le complexe NiBr₂ a été greffé sur une résine styrène-divinylbenzène préalablement phosphinylée. Une réduction ultérieure par NaBH₄ a ainsi fourni un catalyseur "homogène supporté" [26].



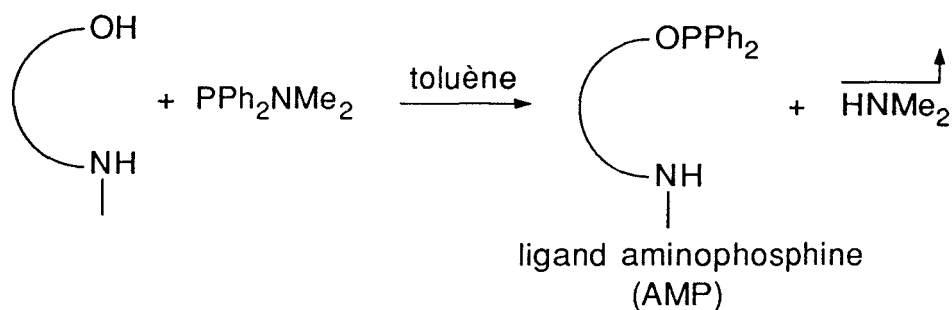
Un mécanisme réactionnel a été proposé par Heimbach [24] impliquant une espèce intermédiaire bis(π -allyl)nickel.



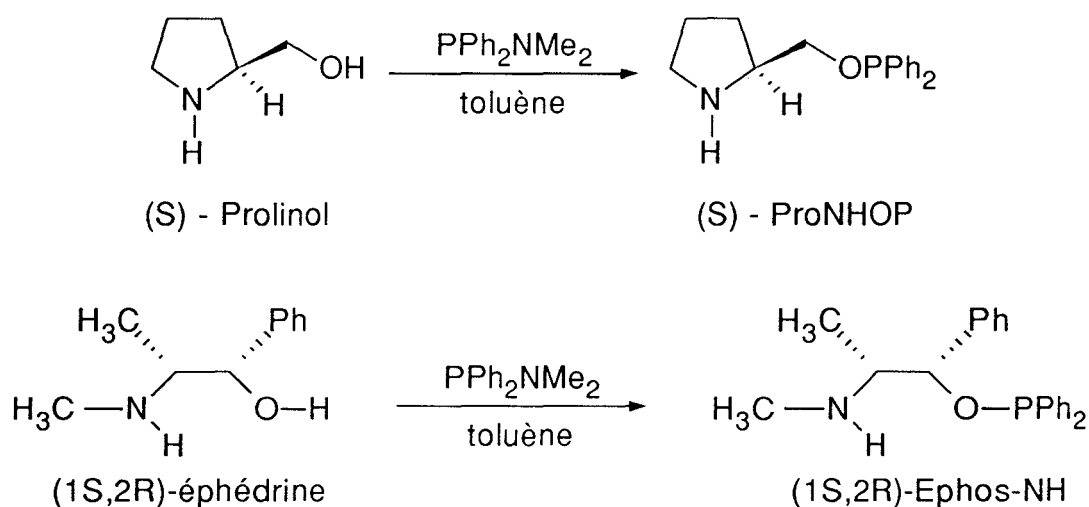
La formation de trialkylamines en tant que sous-produits est en accord avec le mécanisme. Elles sont obtenues à partir de l'espèce intermédiaire **14**.



Partant de l'idée qu'un phosphite et une amine secondaire étaient nécessaires pour former les OT-1,3,6, le laboratoire a synthétisé de nouveaux ligands possédant ces deux fonctions sur le même squelette à partir d'aminoalcools [27].



En particulier la (S)-ProNHOP dérivée du (S)-prolinol et la (1S, 2R)-Ephos-NH issue de la (1S,2R)-éphédrine ont été obtenues.

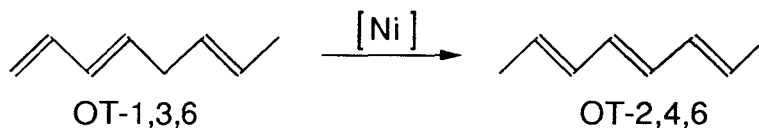


L'utilisation de ces ligands en catalyse s'est révélée très efficace. En effet, les meilleurs résultats connus à ce jour en dimérisation linéaire du butadiène ont été obtenus [28]; ils sont reportés dans le tableau 1.

Tableau 1: Dimérisation linéaire du butadiène sur des systèmes Ni/AMP

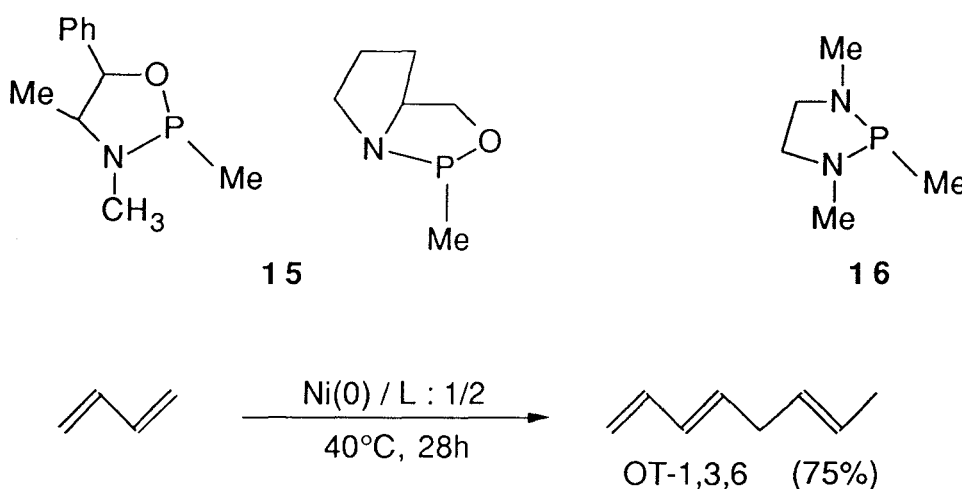
Système	T(°C)	BD/Ni	Conv (%)	Temps(mn)	Sélectivité OT-1,3,6
Ni ⁰ /Ephos-NH	40	950	90	35	92
Ni ⁰ /ProNHOP	40	60	90	15	98

La réaction doit être arrêtée après 90% de conversion pour éviter une isomérisation totale des OT-1,3,6 en OT-2,4,6 (E,E) qui sont thermodynamiquement plus stables.



Des expériences effectuées soit en présence de butadiène perdeutéérié, soit en présence d'un ligand de type PO---ND ont permis de montrer que la partie NH du ligand était responsable de la formation des dimères linéaires [29]. Ceci est en accord avec l'hypothèse de Heimbach qui utilisait la morpholine en tant que cocatalyseur.

Richter [30] a aussi obtenu sélectivement les OT-1,3,6 en présence de nickel zérovalent modifié par des ligands P-méthyl substitués-1,3,2-oxazaphospholidines **15** ou P-méthyl substitués-1,3,2-diazaphospholidines **16**.



Cette réaction est tout à fait particulière car elle ne fait pas intervenir de cocatalyseur. Il a été évoqué pour expliquer ce résultat un effet stéréoélectronique des deux paires libres d'électrons portées par le phosphore et l'azote au niveau du cycle pyrrolidine. D'après A. Mortreux et F. Petit [31], ce résultat serait dû à une transformation du ligand ou à une ouverture du cycle qui catalyserait la dimérisation linéaire du butadiène, voire à une impureté du type AMP, tant leur activité est grande même à faible rapport BD/Ni.

II.1.2 - Formation des octa-1,3,7-triènes

Les octa-1,3,7-triènes sont obtenus sélectivement en présence d'un cocatalyseur de type alcool. En particulier, les OT-1,3,7 sont les produits principaux de la réaction catalysée par $\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [32] et $[(\text{PCy}_3)_2\text{NiH}(\text{BH}_4)]$ [33]. Le complexe $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ est préparé par réduction électrolytique du chlorure de nickel en présence de triphénylphosphine dans l'éthanol.

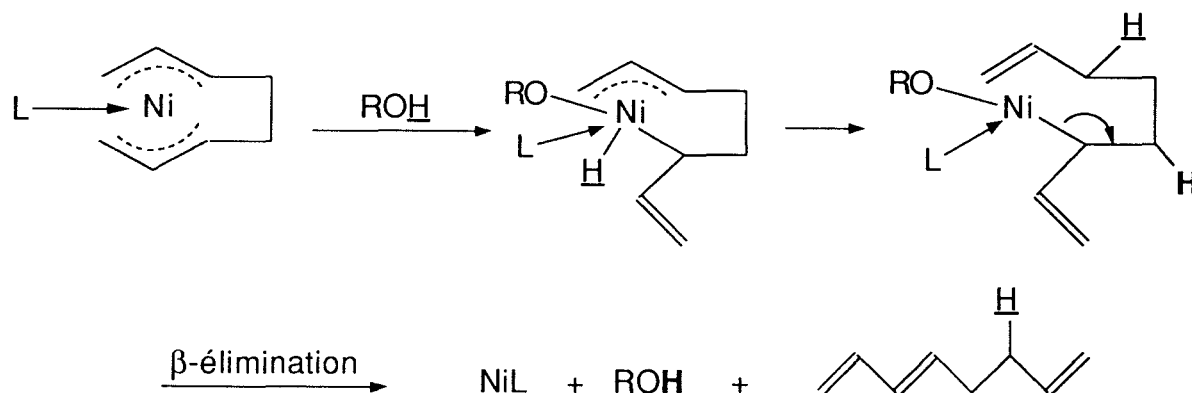
Les résultats sont regroupés dans le tableau 2 :

Tableau 2: Synthèse des OT-1, 3, 7 sur des systèmes Ni/EtOH/P

Système	BD/Ni	T (°C)	t (h)	Conv (%)	Sél. OT-1,3,7
$(\text{PCy}_3)_2\text{NiH}(\text{BH}_4)$					
MeOH	350	60	6	67	89
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)]_4\text{Ni}$					
EtOH	130	30	48	100	83

On peut cependant noter que ce sont les complexes à base de palladium qui sont les plus utilisés dans ce cas. En particulier, le précurseur $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{anhydride maléique})$ a permis d'obtenir 85 % d'OT-1,3,7 sélectivement (pas de sous-produit) dans des solvants tels que le benzène, le THF et l'acétone [34,35].

Un mécanisme similaire à celui qui permet d'obtenir les OT-1,3,6 a été proposé où le complexe (η^3, η^3) -allylnickel s'isomérisé en (η^1, η^3) -allylnickel avec formation d'une liaison métal-carbone en position 3 (au lieu de la position 1 pour les OT-1,3,6).



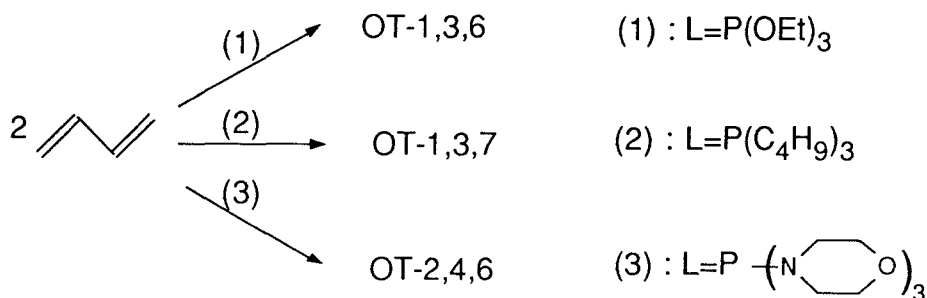
Tout à fait récemment, des auteurs [36] ont reporté la synthèse sélective des OT-1,3,7 avec des catalyseurs dérivés d'atomes de nickel "vapeur" en présence d'éthanol. Avec le ligand PPh_3 , une sélectivité de 95% a été obtenue avec un mélange de Z et E en proportions égales. Les cyclodimères COD et VCH, qui sont les produits principaux de cette réaction dans le benzène, n'ont pas été détectés. L'analyse spectroscopique en RMN ^1H du mélange réactionnel suggère la formation d'un hydrure de nickel (présence d'un multiplet à $-14,05$ ppm).

II.1.3 - Conclusion

Nous voyons donc que les synthèses des octa-1,3,6-triènes et des octa-1,3,7-triènes sont finalement très proches les unes des autres et qu'une légère modification au niveau soit du ligand, soit du cocatalyseur, soit du nickel ou même du solvant peut orienter la réaction de façon différente.

En particulier, un exemple typique de l'effet du ligand sur la distribution des produits, indépendamment du cocatalyseur, est donné ci-après. [37]

Système : $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN})_2\text{Ni}$ / Ligand L / EtOH

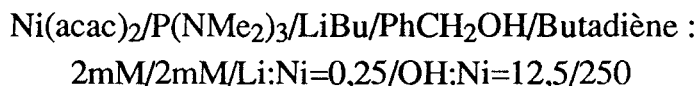


Un sous-produit intéressant observé dans les réactions de dimérisation du butadiène en présence d'alcool est un composé cyclique à cinq chaînons, le 2-méthylènevinylcyclopentane que nous allons étudier plus particulièrement dans le paragraphe suivant. En effet, sous certaines conditions opératoires, ce dimère peut devenir le produit majoritaire de la réaction.

II.2 - Cyclodimérisation du butadiène en MVCP

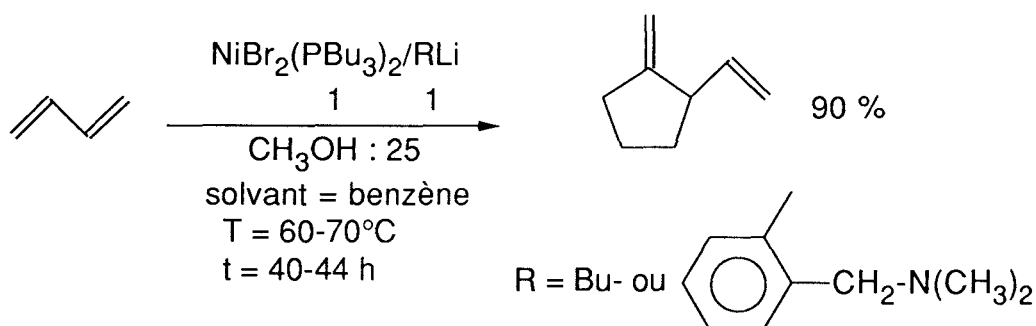
Le MVCP a d'abord été isolé par Müller [7] et Feldman [8] en tant que sous produit lors de la synthèse d'oligomères linéaires.

Le MVCP a par la suite été obtenu par Gaube [38] par dimérisation du butadiène en présence du nickel bis(acétylacétonate) et d'une phosphine basique $P(NMe_2)_3$. Le système utilisé était le suivant :



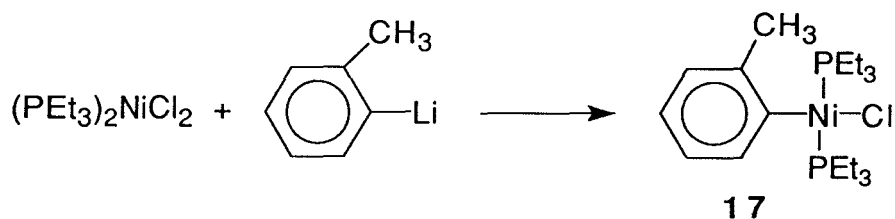
Ce système a permis d'obtenir le MVCP avec une sélectivité de 85,5 % mais avec une conversion limitée à 11,5 % en 20 heures. L'augmentation des rapports Li/Ni et $PhCH_2OH/Ni$ diminue la sélectivité en MVCP au profit des OT-1,3,7.

^{4.0%} Celui-ci a été obtenu sélectivement par l'équipe de Kiji [39] par réduction d'un sel de nickel en présence d'une quantité importante d'alcool.



Pour faciliter l'étude du système catalytique, Kiji a utilisé des complexes *o*-substitués arylnickel préparés par Chatt et Shaw [40] qui sont stables à l'air. En effet, il est connu que la 1^{ère} étape de la réaction entre un halogénure de métal de transition M-X et un alkyl-métal R-Li est une alkylation sur le métal (M-R).

En particulier, le *trans*-bis(triéthylphosphine)chloro(*o*-tolyl)nickel 17 a permis la dimérisation sélective du butadiène en MVCP en présence de méthanol [41]. Ce complexe est obtenu par addition du lithien sur le complexe de nickel (II) selon la réaction suivante :



Les résultats obtenus dépendent fortement de la nature du solvant et de l'anion, comme le montre le tableau 3 ci-après. Les rendements en dimères sont de 50 à 70%.

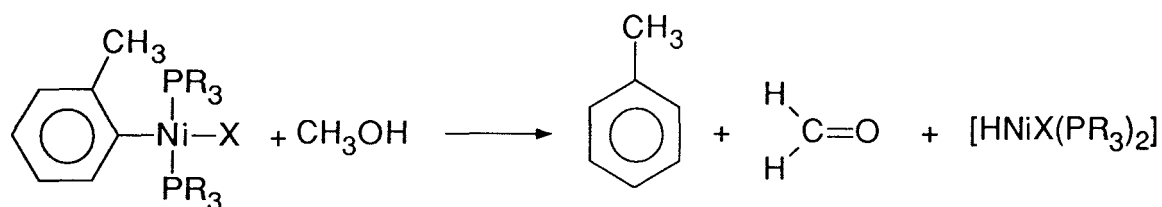
Tableau 3 : Cyclodimérisation en MVCP : influence du solvant et de l'anion

X	Solvant	MVCP	VCH	COD	OT
Cl	méthanol	95	4	1	-
NCS	méthanol	-	14	16	70
Cl	morpholine	29	46	25	-

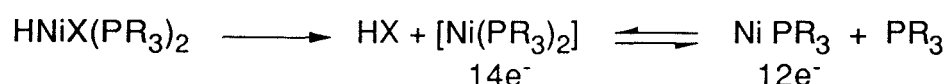
Deux facteurs apparaissent ainsi essentiels dans la cyclodimérisation en MVCP :

- la présence d'un halogène sur le nickel [42]
- une quantité importante d'alcool (25-40 équivalents)

Un hydruure de nickel a été proposé en tant qu'espèce catalytique initiatrice de la réaction. Celui-ci peut être formé selon la réaction suivante [43] :

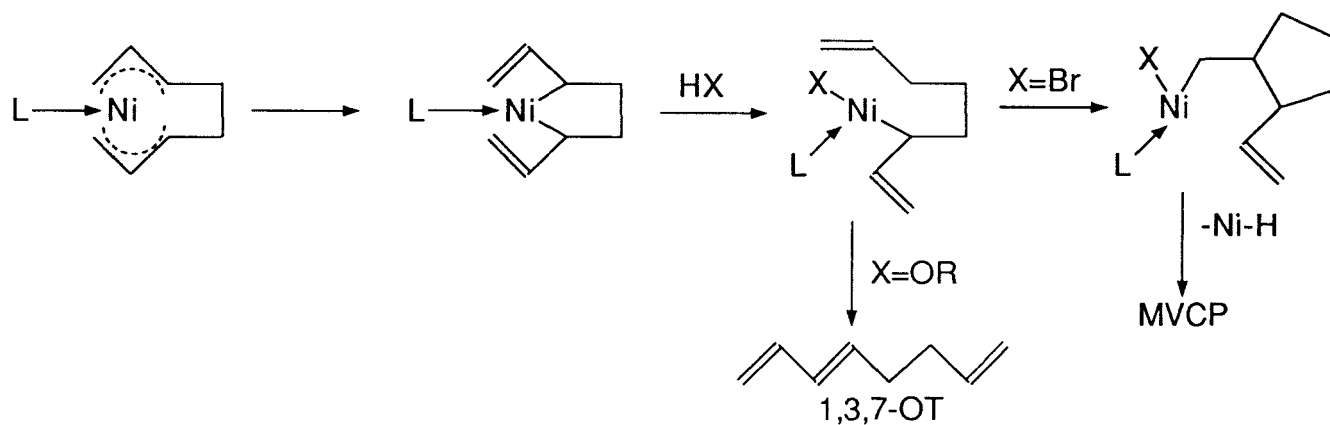


L'hydruure formé se décomposerait à température ambiante probablement par élimination réductrice de l'halogénure d'hydrogène pour donner l'espèce catalytique active pour la cyclodimérisation :

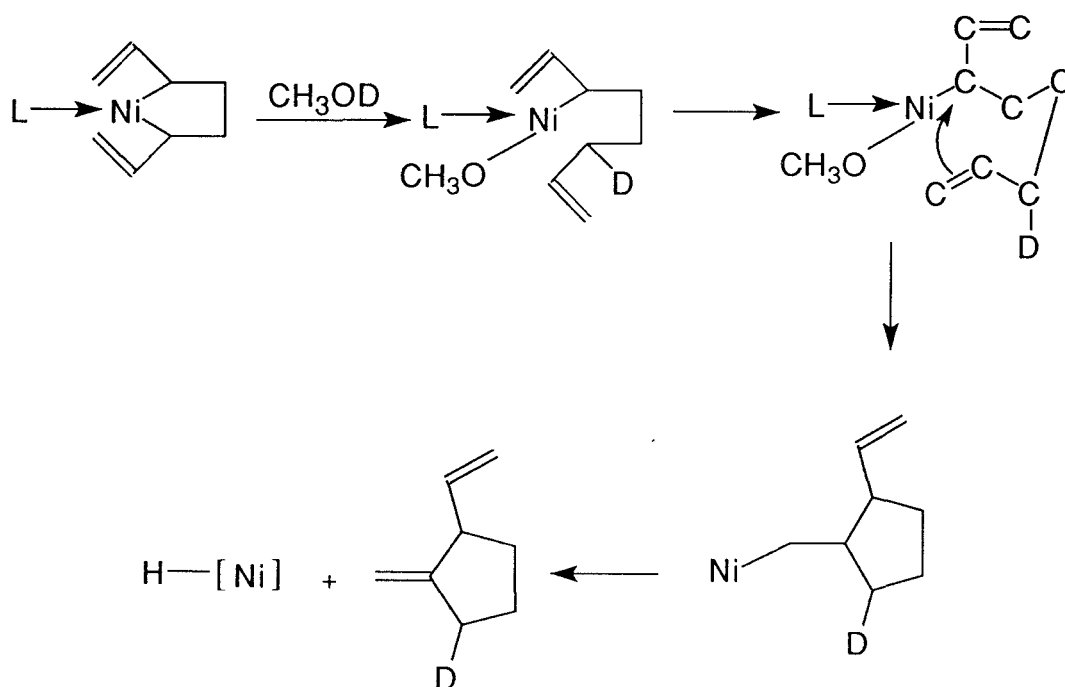


HX semble jouer le rôle d'un cocatalyseur. En effet, l'étude de l'influence de la concentration en HBr dans le milieu réactionnel a montré qu'un rapport HBr/Ni égal à 1 favorisait nettement la cyclodimérisation en MVCP [44].

Un mécanisme réactionnel a alors été proposé :



Ce mécanisme a été confirmé en utilisant du méthanol deutérié CH₃OD à la place de CH₃OH. Le spectre RMN ¹H du MVCP obtenu montre que le carbone portant un deutérium est en position 3. Les auteurs proposent le schéma réactionnel suivant [39,42].



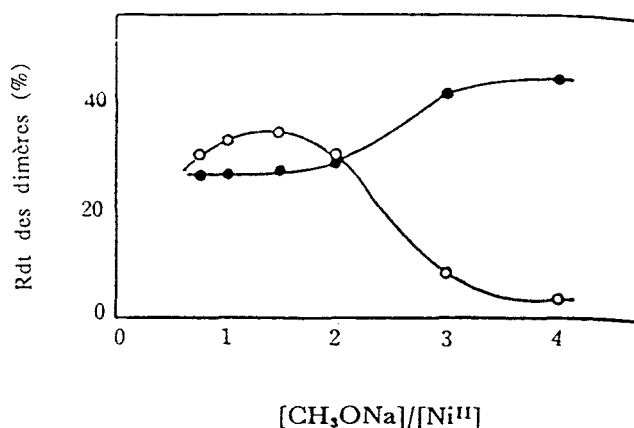
50 % de pureté isotopique

D'autres systèmes catalytiques du type $\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2/\text{NaBH}_4$ ou $\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2/\text{CH}_3\text{ONa}$ ont permis à l'équipe de Kiji d'obtenir sélectivement le MVCP [44]. Avec ce type de catalyseurs, les OT-1,3,7 sont obtenus de façon compétitive avec le MVCP. L'obtention de l'un ou l'autre des composés dépend de la quantité de réducteur ajouté. Moins d'un équivalent de NaBH_4 par rapport au nickel mène au dimère cyclique tandis qu'un excès favorise les OT-1,3,7.

De la même façon que précédemment, le Ni^{II} est réduit en Ni^0 qui réagit avec l'halogénure d'hydrogène formé pour donner un catalyseur sélectif en MVCP.

Au vu de ces résultats, les auteurs ont essayé d'isomériser directement les OT-1,3,7 en MVCP. Les OT-1,3,7 ont alors été mis en présence du système $\text{NiBr}_2(n\text{PBu}_3)/\text{NaOEt}/\text{EtOH}$. Le schéma suivant permet de visualiser les résultats obtenus :

Schéma : Isomérisation des OT-1,3,7 en MVCP



Effet de [alcoolate] sur l'isomérisation des 1,3,7-OT à 80°C pendant 24 heures
 (o) = MVCP, (●) = 2,4,6-OT
 Conditions : $\text{NiBr}_2(n\text{PBu}_3)_3 = 0,3 \text{ mmol}$
 1,3,7-OT = 10 mmol

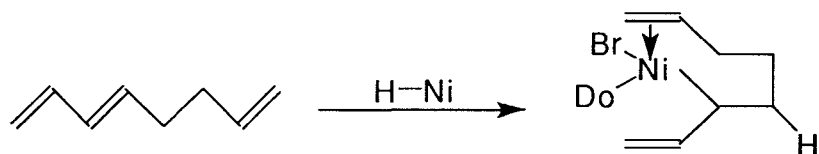
Ce schéma montre qu'un rapport $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{Ni}^{\text{II}}$ inférieur à deux est nécessaire pour effectuer la cyclodimérisation en MVCP. Si une quantité supérieure d'alcoolate est utilisée, les OT-2,4,6 linéaires sont formés majoritairement, ce qui correspond à une isomérisation des OT-1,3,7 catalysée par la base CH_3ONa . Afin d'étudier le mécanisme de l'isomérisation des OT-1,3,7 en MVCP, les auteurs ont effectué des expériences à partir de réactifs deutériés selon les conditions opératoires reportées ci-dessous :

- $\text{C}_4\text{D}_6/\text{NiBr}_2(n\text{PBu}_3)_2/\text{NaBH}_4/\text{EtOH}$

-OT-1,3,7 perdeutériés/ $\text{NiBr}_2(n\text{PBu}_3)_2/\text{NaOEt}/\text{EtOH}$

Dans le premier cas, le MVCP présente un unique hydrogène en position 3 comme précédemment, tandis que la seconde expérience fournit du MVCP deutérié sauf en position 4 ou 5. D'après les auteurs, ceci montre que l'isomérisation des OT-1,3,7 en MVCP ne passerait pas par un bis(π -allyl)nickel mais par l'addition d'un

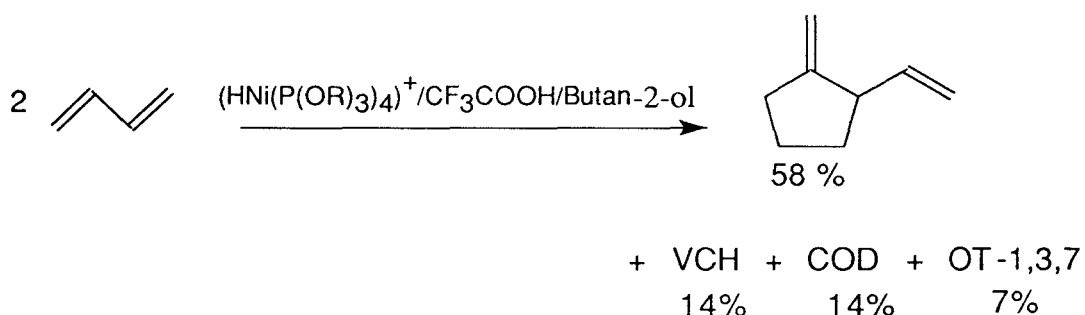
hydrure de nickel, issu de la réaction entre le complexe $\text{NiBr}_2(\text{PnBu}_3)_2$ et l'alcoolate, en position 3 ou 4 des OT-1,3,7.



Ces travaux en accord avec ceux effectués par Berger [45] en 1986 qui a aussi isomérisé les OT-1,3,7 en MVCP. Les systèmes catalytiques sont du type $\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2/\text{BuLi}/\text{LiOH}$ ou $\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2/\text{LiOiPr}/i\text{PrOH}$.

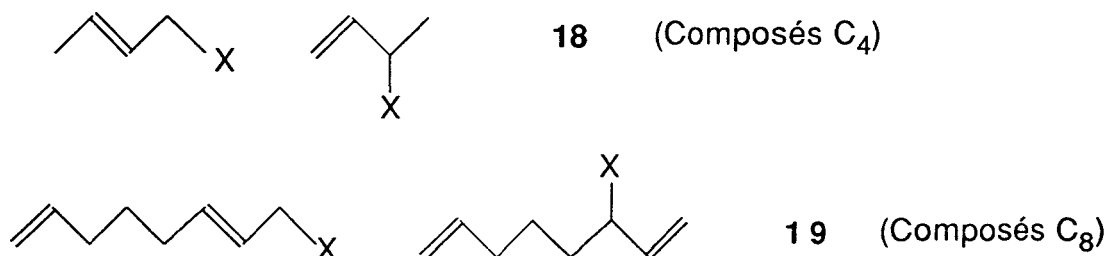
L'intermédiaire réactionnel proposé dans ce cas est aussi $\text{L}_2\text{Ni}(\text{H})\text{X}$.

Le comportement de complexes du type hydruronickel a aussi été étudié [43]. En présence de $[\text{HNi}(\text{P}(\text{OR})_3)_4]^+$, (qui est issu de la réduction du nickel tétrakisphosphite) et de l'acide trifluoroacétique, la dimérisation du butadiène en MVCP se fait en milieu alcoolique. En l'absence d'acide trifluoroacétique, les OT-1,3,7 sont formés majoritairement.



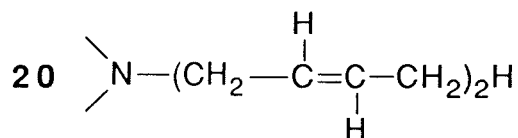
II.3 - Télomérisation du butadiène

La dimérisation linéaire du butadiène décrite ci-dessus s'accompagne d'une réaction de télomérisation. Cette dernière est définie comme l'oligomérisation de diènes avec incorporation d'un nucléophile ; dans notre cas, le nucléophile HX est le cocatalyseur alcool ou amine. Les produits issus de cette réaction sont les butènes **18** et les octadiènes **19** substitués.



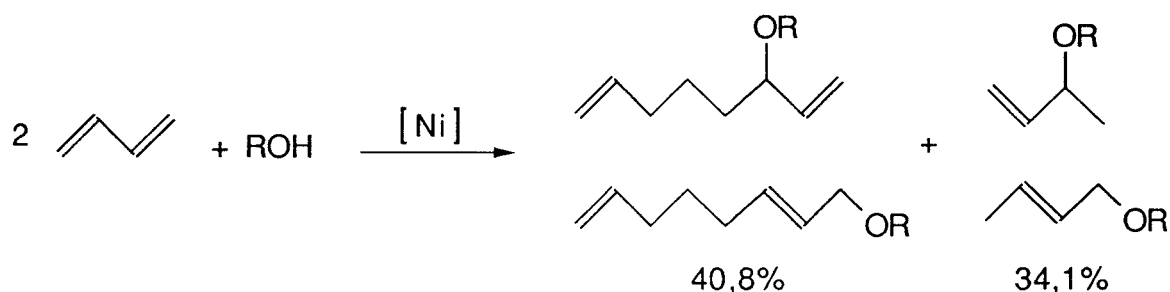
Ces produits sont généralement favorisés dans le cas d'une catalyse au palladium [46] mais certains auteurs décrivent leur formation avec du nickel. Il apparaît en fait que les adduits en C₄ seront formés préférentiellement dans les catalyses au nickel comparativement à celles au palladium du fait de la basicité plus grande du nickel et de sa plus grande affinité pour la protonation [47].

Heimbach [25] a le premier reporté la formation d'une amine octadiénylee **20** en tant que sous-produit lors de la formation des OT-1,3,6 en présence d'amines sur des catalyseurs de nickel.



II.3.1 - Télomérisation butadiène-alcool

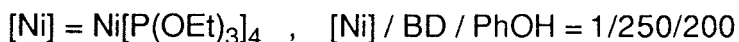
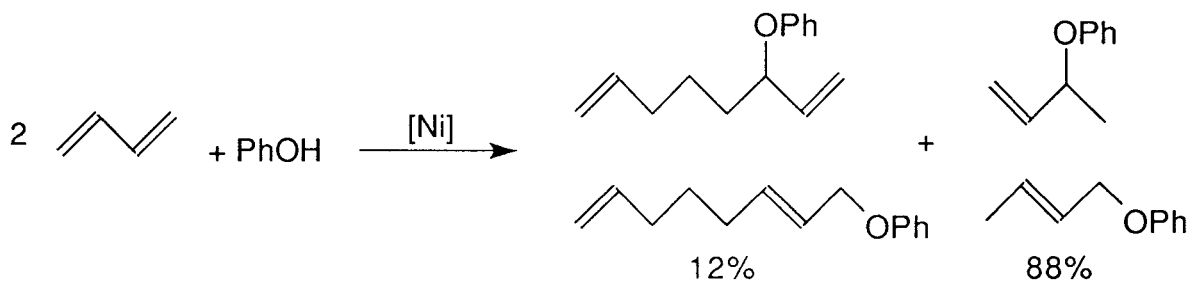
Mais ce sont Shields et Walker [48] qui, en utilisant un système du type Ni(acac)₂/NaBH₄/Ph(OiPr)₂P/MeOH ou EtOH, ont obtenu les télomères buténols (34,1%) et octadiénols (40,8%) majoritaires.



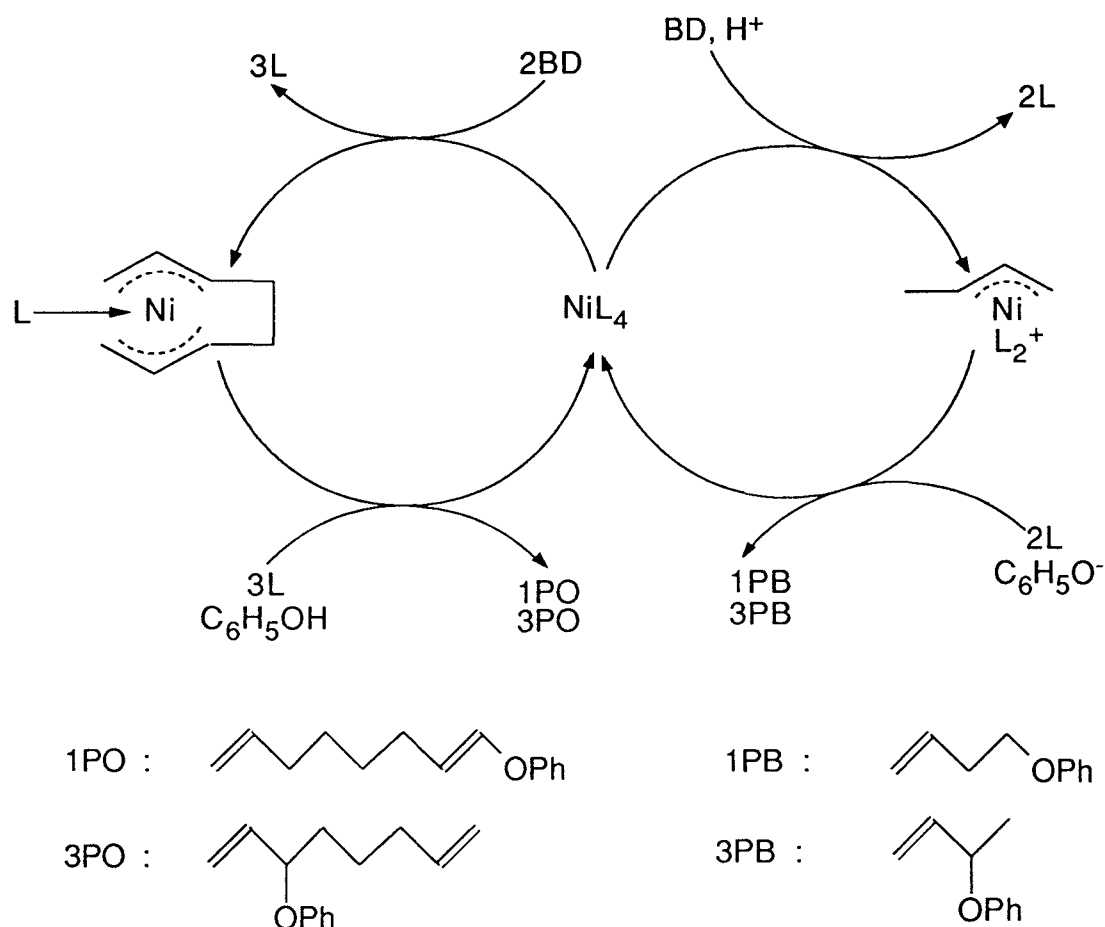
En présence d'alcool isopropylique, un mélange d'oligomères hydrocarbonés, avec le COD comme produit principal, est obtenu. Aucune réaction n'a été observée avec le phénol et le *tertiobutanol*. Il est à noter que dans ce cas le phénol réagit seulement en présence d'une quantité catalytique de phénate de sodium.

Weigert et Drinkard [49] ont étudié particulièrement la réaction de télomérisation entre le phénol et le butadiène afin d'optimiser la formation des phénoxybutènes (le palladium favorisant celle des phénoxyoctadiènes). En utilisant un système NiL_4 , le phénol réagit sur le butadiène sans ajout d'alcoolate de sodium.

La formation des phénoxybutènes est favorisée par des ligands électrodonneurs, un excès de ligand, une concentration élevée en phénol et une faible conversion.

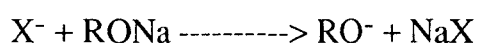


Un mécanisme réactionnel a été proposé dans lequel les phénoxybutènes et les phénoxyoctadiènes sont formés dans des cycles séparés, l'un par l'intermédiaire d'espèces neutres du $\text{Ni}(0)$ et l'autre sur une espèce cationique du nickel.



Chauvin et Commereuc [50] ont montré que la réaction du butadiène avec le méthanol pouvait aussi être catalysée par un sel de nickel bivalent simplement associé à une phosphine en présence ou non d'alcoolate de sodium. Le schéma réactionnel proposé est similaire à celui décrit par Weigert et Drinkard mais il est cependant un peu plus complexe du fait que le métal est initialement bivalent.

D'après ces auteurs, les répartitions des produits observés au cours de la réaction de télomérisation peuvent s'expliquer par l'existence d'équilibres multiples permettant l'interconversion de diverses formes intermédiaires. La position de ces différents équilibres est influencée par les propriétés des constituants du système catalytique, en particulier de la phosphine associée au sel métallique. Le rôle de l'alcoolate a aussi été étudié. Celui-ci serait double : le premier serait de capter et de bloquer l'halogénure issu de NiX_2 selon la réaction



Le second serait de faciliter la réduction du métal bivalent initial en présence des autres constituants du système réactionnel.

II.3.2 - Télomérisation butadiène-amine

En ce qui concerne la télomérisation du butadiène avec les amines, Baker [51] a initialement préparé des aminobutènes et aminooctadiènes avec un système $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{PhP}(\text{OiPr})_2/\text{NaBH}_4$ dans le cas de la morpholine et de l'aniline. La morpholine a été totalement convertie en un mélange d'amines : 47% C_4 et 53% C_8 , 14h, (100°C). Dans les mêmes conditions, l'aniline fournit avec 50% de conversion 71% de C_4 et 29% de C_8 . Seuls 10% des produits formés correspondaient à des oligomères hydrocarbonés (OT-1,3,7 : VCH : COD / 2 : 5 : 2).

Par la suite, d'autres amines ont été essayées avec un système similaire [52]; en fonction des amines employées, l'utilisation de NaBH_4 apparaît parfois superflue. Les résultats sont reportés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Réactions des amines avec le butadiène catalysées par le système $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{Ph}(\text{OiPr})_2\text{P}$ à 100°C (a)

Amine	Conv. %	C_4 branché	C_4 linéaire	C_8 branché	C_8 linéaire
morpholine ^b	96	15	32	2	51
pipéridine	92	34	39	2	25
pyrrolidine	96	66	17	2	37
di- <i>n</i> -propylamine	28	20	55	0	25
<i>n</i> -butylamine ^b	31	100		T r a c e s	
aniline	37	56	15	8	21
<i>p</i> -anisidine ^{b,c}	64	63	22	1	4

a) $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (1mmol), $\text{PhP}(\text{OiPr})_2$ (1,1 mmol), amine (50 mmol) et butadiène (150 mmol), 16 h

b) NaBH_4 (0,4 mmol) additionné au milieu réactionnel

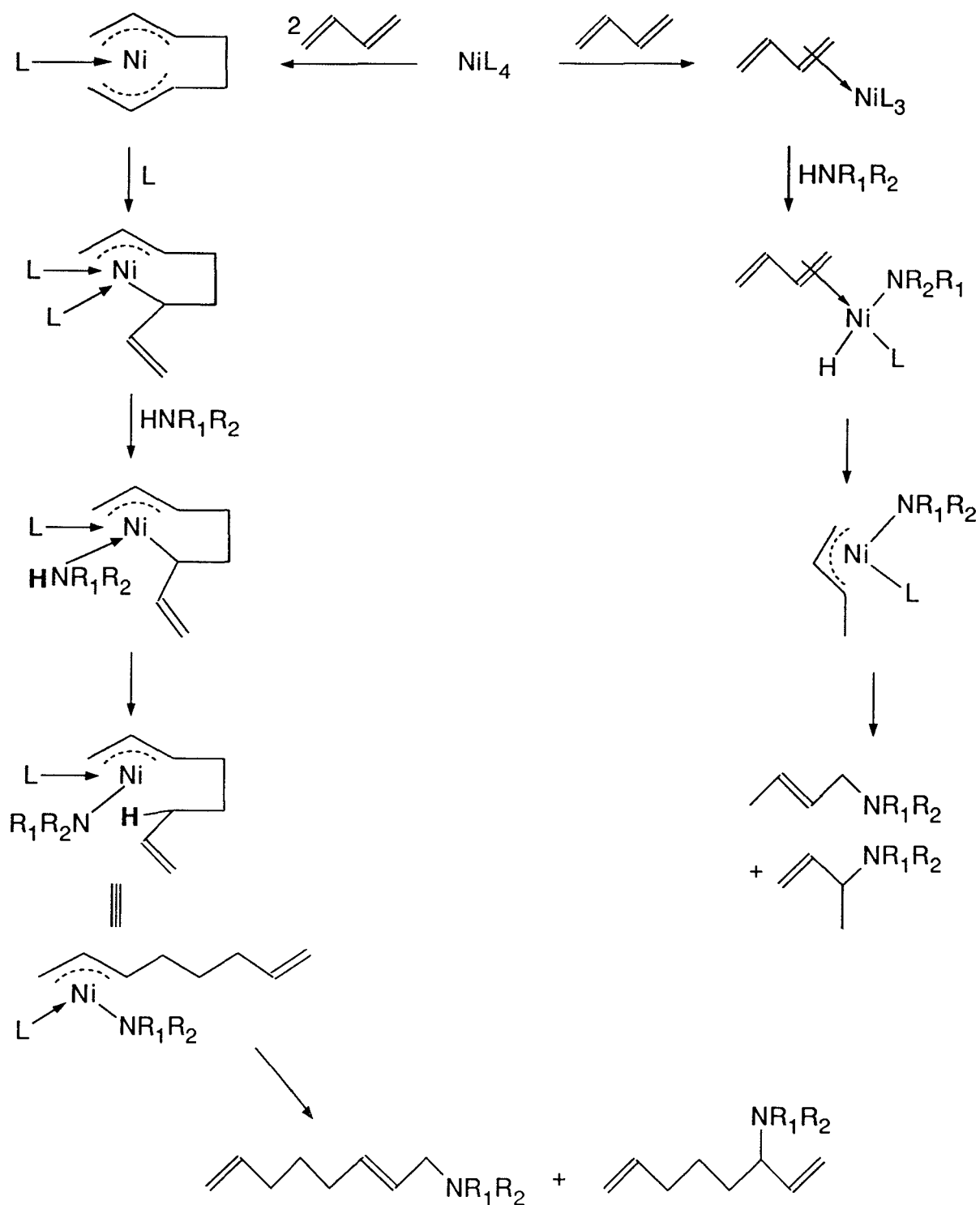
c) 10 % de produits dialkylés sont aussi formés.

Le borotétrahydure de sodium est nécessaire pour obtenir de bonnes conversions dans les réactions avec les amines primaires en présence de $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ainsi qu'avec la morpholine. Cette observation est tout à fait spécifique de $\text{Ni}(\text{acac})_2$ puisque la réaction de télomérisation avec d'autres sels de nickel tels NiBr_2 , NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{acétate})_2$, $\text{Ni}(\text{lauréate})_2$ etc... se fait sans difficulté avec toutes les amines sans utiliser cette source d'hydruure. Ce résultat est probablement dû à la formation de complexes $\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{amine})_2$ et à leur stabilité plus ou moins grande. Par exemple, le complexe $\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{morpholine})_2$ a été préparé et semble être particulièrement stable vis-à-vis de la réduction par les phosphines [53]. L'addition de NaBH_4 au milieu réactionnel évite alors la formation ou détruit ce complexe [54].

Rose [55] a aussi reporté la télomérisation du butadiène avec la morpholine et a montré que la distribution des produits était largement contrôlée par le rapport L/Ni : en effet, en faisant varier ce rapport de 1 à 8, le rapport C_8/C_4 passe de 50 à 0,02.

Cette réaction impliquerait la formation d'un complexe intermédiaire NiL_4 tel que celui proposé par Weigert et Drinkard [49] dans le cas de la télomérisation butadiène+phénol. Les alkoxyphénylphosphines sont en effet utilisées par Gray et ses collaborateurs [56] pour préparer des complexes NiL_4 à partir d'halogénures de nickel dans l'alcool à reflux et seraient donc capables de réduire des sels de $\text{Ni}(\text{II})$ en $\text{Ni}(0)$. Ce résultat est par ailleurs mis en doute par Rose [55] qui montre que seules les alkoxyphénylphosphines du type $\text{RP}(\text{OR})_2$ qui possèdent a) un groupe aryle directement lié au phosphore, b) deux groupements alkoxy dérivés d'alcools secondaires liés aussi au phosphore permettent de réduire le nickel.

Dans le cas de Baker, les ligands L du précurseur NiL_4 seraient à la fois les phosphines et les diènes. Un mécanisme faisant intervenir l'addition oxydante de l'amine a été proposé [52] :



La formation des adduits en C₄ est favorisée par [57] :

- une augmentation du rapport $\text{L}/\text{Ni}^{\text{II}}$ jusque 3
- l'utilisation d'halogénures de nickel dans l'éthanol comme solvant (celui-ci favoriserait la formation d'espèces protonées du nickel, donc un intermédiaire π -allylnickel et par conséquent les télomères en C₄)

- une faible concentration en butadiène

On peut noter que ces mêmes auteurs ont reporté des réactions de télomérisation en utilisant des systèmes catalytiques identiques avec des composés à méthylène actif : la benzylméthylcétone, le diéthylmalonate, l'acétoacétate d'éthyle et le cyanure de benzyle, de même qu'avec l'isoprène comme diène [58,59].

Les buténylamines ont aussi été obtenues par Furukawa [60] lors de la cyclodimérisation du butadiène catalysée par le système $\text{NiBr}_2(\text{PBU}_3)_2/\text{NaBH}_4$: 1/1 en présence d'une amine comme solvant donneur de proton. La distribution des produits dépend de l'amine utilisée. Le seul cyclodimère obtenu dans ce cas est le MVCP. Les auteurs proposent la formation d'un hydrure de nickel Ni-H.

III - LA SYNTHÈSE ASYMETRIQUE

III.1 - Généralités

III.1.1 - Introduction

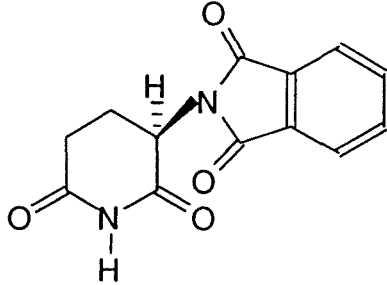
Depuis une trentaine d'années, la synthèse de grandes quantités de composés optiquement purs connaît un intérêt croissant. En effet, la plupart de ces produits sont utilisés par l'industrie pour la production d'intermédiaires ayant un intérêt biologique important tels les antibiotiques (pharmacie), les insecticides (agrochimie), les parfums (cosmétique)... De plus, en fonction de l'énantiomère obtenu, une activité biologique différente est observée. Le schéma de la page suivante relie la chiralité de divers composés à l'activité biologique de l'homme.

Actuellement, diverses méthodes sont utilisées pour synthétiser des composés optiquement purs :

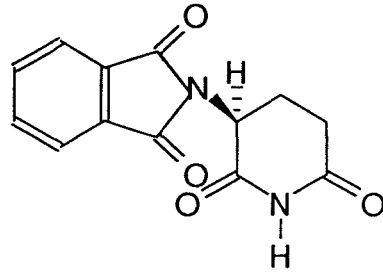
- des méthodes physico-chimiques
- des méthodes enzymatiques
- des méthodes chimiques

RELATION ENTRE ENANTIOMERE ET ACTIVITE BIOLOGIQUE DE DIFFERENTS COMPOSES

THALIDOMIDE

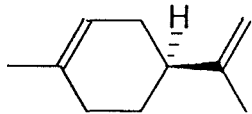


(R)-Hypnotique

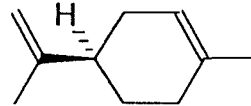


(S)-Tératogène

LIMONENE

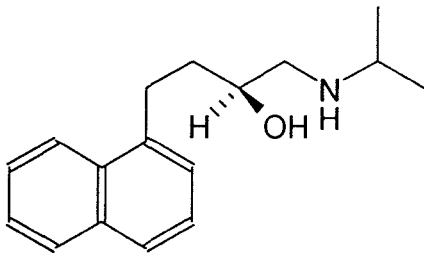
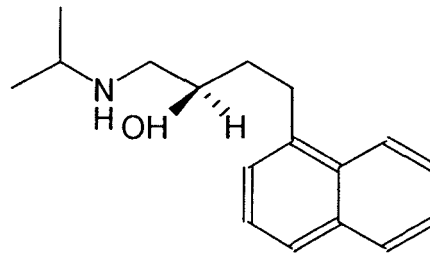


(S)-Parfum citron



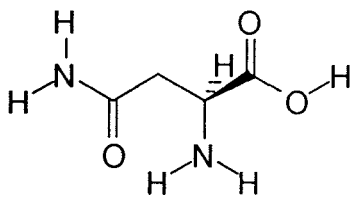
(R)-Parfum orange

PROPANONOL

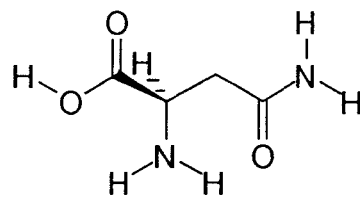
(S)- β -Bloquant

(R)-Contraceptif

ASPARAGINE



(S)-Saveur sucrée

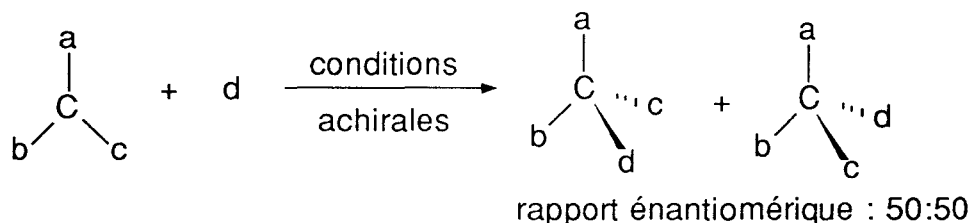


(R)-Insipide

Parmi celles-ci, la voie chimique semble être vouée à un bel avenir en particulier au vu des résultats obtenus en catalyse asymétrique à l'aide de complexes organométalliques [61].

III.1.2 - Concept de la catalyse énantiosélective

Dans une réaction entre un composé possédant un atome de carbone hybridé sp^2 possédant trois substituants différents et un réactif d, un produit ayant un carbone asymétrique est formé. Sous des conditions achirales, l'attaque du réactif se fera de façon équiprobable sur l'une ou l'autre des faces : un mélange racémique sera donc obtenu.



L'un des deux énantiomères peut être obtenu pur par résolution de ce mélange racémique. Ceci est réalisé par la séparation de diastéréoisomères issus de la réaction entre le mélange racémique et un composé optiquement pur.

Dans des conditions chirales, la même réaction permet d'obtenir un mélange non racémique. Evidemment, un rapport énantiomérique proche de 100 : 0 est recherché.

Pour parvenir à ce résultat, divers moyens sont utilisés :

- un solvant optiquement actif : la solvation d'un des réactifs par le solvant optiquement pur permet de différencier une des faces énantiotopiques [61]. De faibles sélectivités sont généralement obtenues. De plus, de grandes quantités de solvant sont généralement nécessaires afin d'effectuer une synthèse. Les solvants chiraux étant très chers, le coût d'une telle synthèse ne permet pas d'envisager une application industrielle.

- l'introduction d'un centre chiral : l'auxiliaire optiquement actif peut soit être interne au précurseur prochiral, c'est-à-dire que la chiralité est portée par un substituant a, b, c, soit provenir du réactif d. Dans ce cas, le principe est appelé synthèse asymétrique.




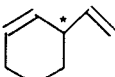

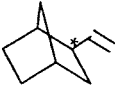

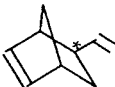
- la catalyse : l'information chirale est transmise au cours d'un cycle catalytique par l'intermédiaire d'un catalyseur optiquement actif présent en quantité très faible par rapport aux réactifs : cette méthode est appelée la catalyse énantiosélective. De cette façon, l'accès à une grande quantité de composés optiquement actifs est possible avec un coût moindre vu que le centre inducteur d'asymétrie n'est présent que sur le catalyseur.

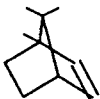
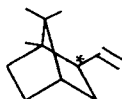


Une très belle réussite de la catalyse énantiosélective appliquée industriellement est la synthèse de la L-DOPA dont l'étape énantiosélective correspond à l'hydrogénation d'un alcène activé catalysée par un complexe rhodié [62].

En ce qui concerne le nickel, on trouve relativement peu de publications concernant des synthèses énantiosélectives. Nous reportons dans le paragraphe suivant quelques synthèses chirales sur des catalyseurs du nickel avec formation de liaison C-C.

III.2 - Synthèses de composés optiquement actifs par codimérisation éthylène-oléfine

Tableau 5 : Codimérisation asymétrique oléfine-éthylène par des catalyseurs à base de nickel(a)

Réf.	diène	produit formé	Système catalytique	ee max %
63			$\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl}/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ $\text{PR}_3^*(\text{b})$	53
64			$\text{Ni}^0/\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{thréophos}(\text{c})$	93
65			$\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl}/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ PR_2^*CH_3 ou $\text{PR}_2^*(\text{CHCH}_3\text{CH}_3)$	65
65			idem	77,5

Réf.	diène	produit formé	Système catalytique	ee max %
65			idem	20
66			Ni/azaphospholidine	95,2

(a) T=70°C

(b) R=menthyl=1-isopropyl-2-méthyl-4-méthylcyclohexane

(c) (2R,3R)-thréoNOOP = Ph₂PO-CH(CH₃)-CH(CH₂OPPh₂)-NCH₃PPh₂

L'intérêt de la réaction d'hydrovinylation pour les dérivés du norbornène et du styrène réside à la fois dans les bonnes ou très bonnes énantiosélectivités obtenues et dans la très haute sélectivité de la réaction : en effet, on n'obtient toujours que le produit d'addition entre les deux réactifs et non pas les produits de leurs dimérisations respectives. De plus avec les dérivés du norbornène, seuls les composés exo sont formés, i.e. l'éthylène est additionné sur la face la moins encombrée.

Dans les réactions avec les dérivés du norbornène, une espèce intermédiaire du type NiH(C₂H₄)LCl est proposée. L'étape énantiosélective de ce mécanisme est supposée être l'insertion de l'alcène dans la liaison Ni-H [65].

III.3 - Oligomérisation et télomérisation asymétriques du butadiène

Notre travail s'étant porté uniquement sur des réactions mettant en jeu le butadiène, nous allons détailler plus amplement la bibliographie sur la formation de liaisons C-C asymétriques entre deux molécules de butadiène ou le butadiène et un nucléophile Z-H.

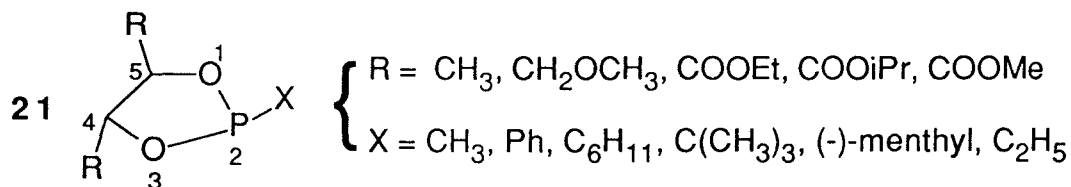
III.3.1 - Dimérisation asymétrique du butadiène

Parmi les oligomères obtenus, seuls les cyclodimères VCH et MVCP possèdent un carbone asymétrique.

III.3.1.1 - VCH chiral

Peu de travaux rapportent la synthèse de VCH chiral. De plus, de faibles sélectivités et des rendements optiques modérés ont été obtenus.

La synthèse asymétrique du VCH a été initialement effectuée par Richter^[67] par dimérisation du butadiène sur des systèmes du type Ni(0)/dioxaphospholanes **21**.



Le meilleur excès énantiomérique, calculé à partir du pouvoir optique de l'énantiomère pur, le (S)-4-VCH $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -108,6^\circ$ ($c=4,1$, toluène) est de 22% avec le ligand 2-*t*-butyl-4,5-dicarbéthoxy-1,3,2-dioxaphospholane ($R=\text{COOEt}$ et $X=\textit{tBu}$). Il apparaît que des contraintes stériques et électroniques sont à respecter pour obtenir une induction asymétrique et une sélectivité en VCH maximales :

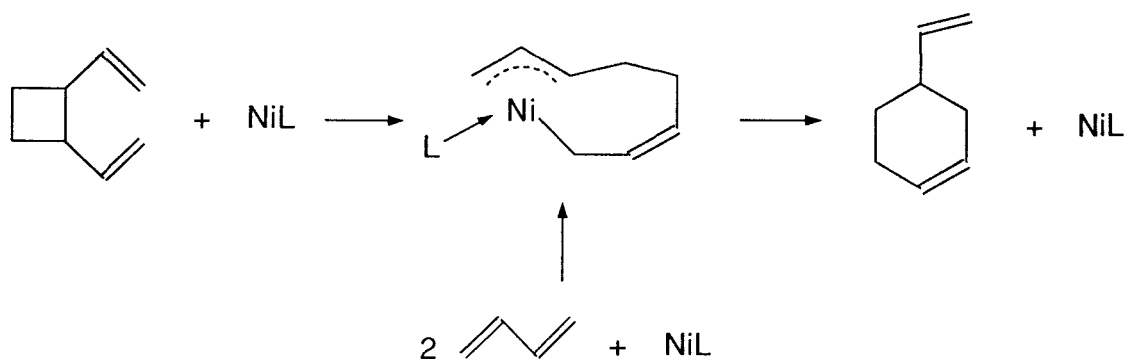
- les phosphonites donnent de meilleures sélectivités que les phosphines.

- des groupements volumineux sur le phosphore sont essentiels puisque seuls les ligands portant un *tertiobutyle* ou un menthyle donnent de bonnes inductions.

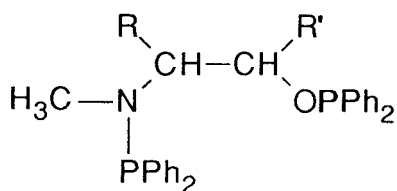
- des groupements esters sur les atomes de carbone en position C₄ et C₅ du ligand permettent de tripler l'induction sur le VCH comparativement aux dérivés alkylés ou étherés similaires. Ceci est attribuable à un effet chélatant du groupement ester.

De plus, l'asymétrie est fonction du rapport L/Ni et de la température.

Une étude de l'isomérisation du *cis*-1,2-DVCB en 4-VCH a par la suite été faite par Richter ^[68] avec les mêmes systèmes catalytiques : Ni(0)/dioxaphospholanes. L'induction asymétrique obtenue est la même que par dimérisation du butadiène ($ee=22\%$). Pour expliquer ce résultat, Richter suggère que ces deux systèmes passent par le même intermédiaire réactionnel clé. Des réactions stoechiométriques indiquent que cet intermédiaire est probablement un complexe η^3 -allylnickel-L.

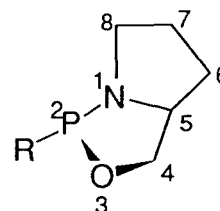


Notre laboratoire associé à celui de G. Peiffer a aussi effectué la synthèse asymétrique du 4-VCH à l'aide de complexes nickel-ligands aminophosphinephosphinites AMPP **22** et **23** et nickel-ligands (R)-2-oxazaphospholanes-3,1,2 **24** issus du (S)-Prolinol [69].



22 R=CH₂(OPPh₂), R'=CH₃

23 R=(S)-(C₂H₅)(CH₃)CH, R'=H



24

Les meilleurs résultats obtenus sont reportés dans le tableau 6 :

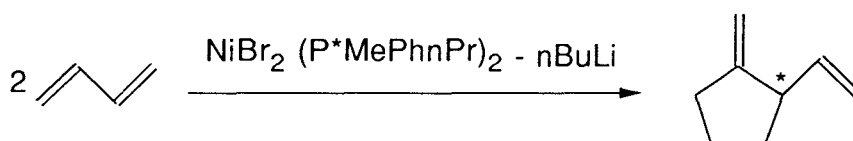
*Tableau 6 : Dimérisation asymétrique du butadiène sur Ni(COD)₂
Valeur de l'ee et du rapport VCH/COD*

ligand	T°(C)	t(h)	conv(%)	VCH/COD	ee% (conf.)
22 = (2R,3R)- ThréoNOOP	40	28	90	1,1	26(R)
23 = (2S,3S)- IleuNOP	40	24	90	5,9	15(R)
24 R=1- phénylphénoxy	40	48	68	0,5	12(S)

La ThréoNOOP donne le meilleur résultat (26%) comme dans le cas de la codimérisation éthylène-cycloocta-1,3-diène [64]. Quelque soit le ligand utilisé, le rendement optique augmente avec l'encombrement stérique autour du centre asymétrique.

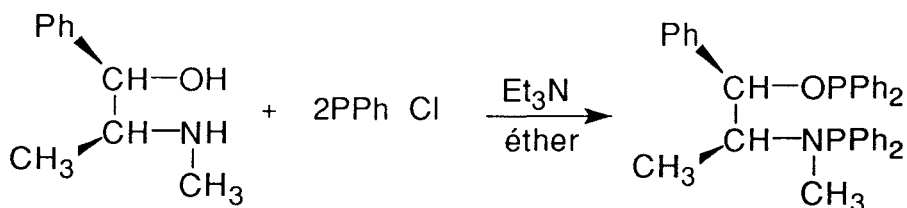
III.3.1.2 - *MVCP chiral*

Le MVCP possédant un carbone asymétrique, certains auteurs ont envisagé de le synthétiser de façon optiquement pure. Ainsi Takaya [70] a utilisé un système catalytique à base de nickel coordonné par une phosphine tertiaire chirale.

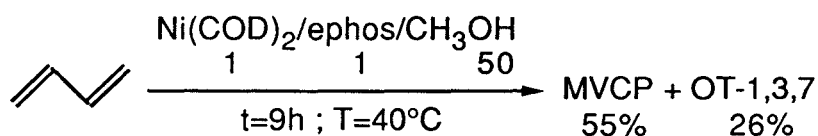


Un rendement de 35 % en MVCP a été ainsi obtenu. Celui-ci présente un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{25} = +0,50^\circ$ ($c = 2,4$, éthanol) mais aucune détermination de l'excès énantiomérique n'a été faite, le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_0$ restant inconnu.

Tout ligand chiral mis en oeuvre dans ce type de réaction devrait a priori permettre d'induire une asymétrie sur le MVCP. Ainsi des études réalisées par Denis dans notre laboratoire ont permis d'obtenir sélectivement ce cyclodimère à partir du système [71] $\text{Ni}(\text{COD})_2/(1R,2S)\text{-Ephos}$ /alcool. Le ligand (1R,2S)-Ephos est issu de l'éphédrine par diphosphinylation en présence de la chlorodiphénylphosphine.



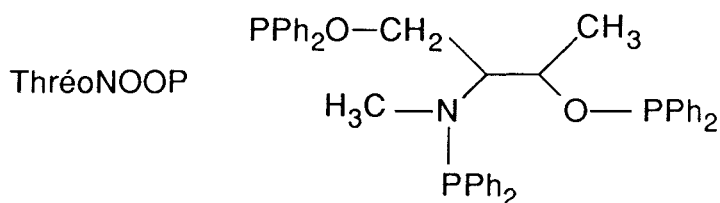
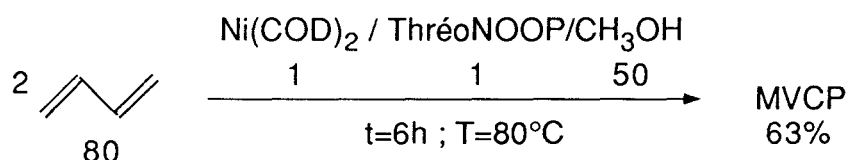
Une étude de l'influence de la concentration en alcool dans le milieu réactionnel a montré que la meilleure sélectivité en MVCP était obtenue avec un rapport alcool/nickel de 50. L'augmentation de la quantité d'alcool favorise la formation des télomères, tandis qu'une diminution entraîne l'apparition majoritaire des dimères linéaires [72].



Il est à noter que les pourcentages non donnés correspondent à des télomères ou à d'autres dimères.

L'excès énantiomérique n'a pas non plus été déterminé.

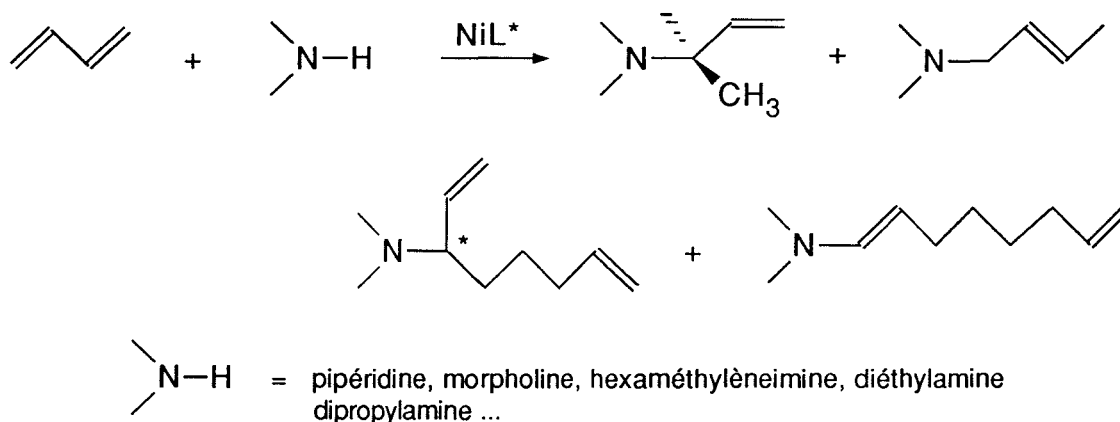
De même l'équipe de G. Peiffer [73] a effectué ce type de réactions. En particulier, ils ont appliqué la méthodologie de la recherche expérimentale à la synthèse du MVCP. Ils ont ainsi obtenu la meilleure sélectivité en MVCP avec le ligand thréoNOOP dérivé de la thréonine dans les conditions suivantes :



Là encore, aucun excès énantiomérique n'est donné.

III.3.2 - Télomérisation asymétrique du butadiène

Dzhemilev [74] et coll. ont étudié l'amination asymétrique du butadiène par des amines secondaires en présence d'un système du type $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{L}^*/\text{AlR}_3:1/3/4$ dans lequel les ligands sont issus d'alcools naturels (menthol, 1,2-5,6-diisopropylidèneglucose et cholestérol).



La présence de PBU_3 en plus du ligand chiral augmente le pourcentage des octadiénylamines chirales mais leur excès énantiomérique décroît. De plus, l'activité du système catalytique peut être nettement améliorée par ajout d'acide trifluoroacétique au milieu réactionnel.

Le 4-VCH et le 4-éthylcyclohexène peuvent aussi être obtenus en tant que sous-produits en présence de certaines amines. Il est à noter que les auteurs reportent un angle de rotation spécifique de $+104^\circ$ pour le VCH, ce qui correspondrait à un excès énantiomérique de 95%. Aucun détail n'est donné sur cette mesure.

IV - CONCLUSION

La bibliographie relative aux réactions de dimérisation et de télomérisation du butadiène catalysées par des complexes du nickel est très riche et a permis d'acquérir des renseignements fondamentaux dans la chimie des diènes.

Des mécanismes ont été explicités, des performances ont été atteintes dans le cas des réactions énantiosélectives et les recherches à venir laissent prévoir un enrichissement de ces résultats.

CHAPITRE II

LES LIGANDS AMINOPHOSPHINEPHOSPHINITES ET BIS(AMINOPHOSPHINES)

Depuis une quinzaine d'années, le laboratoire s'est attaché à développer la synthèse d'un nouveau type de ligands, les aminophosphinephosphinites (AMPP) obtenus à partir d'acides aminés ou d'aldéhydes naturels chiraux [75,76].

Plusieurs critères ont guidé ce choix :

- la diversité des précurseurs
- leur synthèse simple
- leur prix de revient faible.

Parallèlement aux aldéhydes, l'utilisation de diamines chirales a permis la synthèse de nouveaux ligands, les bis(aminophosphines). Nous allons rappeler les caractéristiques de ces ligands.

I - RAPPELS SUR LES LIGANDS AMPP

I.1 - Approche structurale

La présence de deux groupements PR_2 , différents de par la nature de l'hétéroatome adjacent et pouvant se coordonner sur le métal, font des AMPP des ligands bidentates :



La présence de ces deux hétéroatomes en α des groupes PR_2 entraîne une modification des facteurs électroniques comparativement aux coordinats bidentates classiques.

- le pouvoir π -accepteur des groupements O-PR_2 et N-PR_2 est supérieur à celui d'un groupe C-PR_2 du fait de leur plus grande électronégativité [77].

- par contre, la présence des doublets libres sur les atomes d'azote et d'oxygène peut contribuer, par recouvrement latéral entre le doublet non liant et les orbitales d (vides) du phosphore, à augmenter le pouvoir σ -donneur du ligand AMPP.

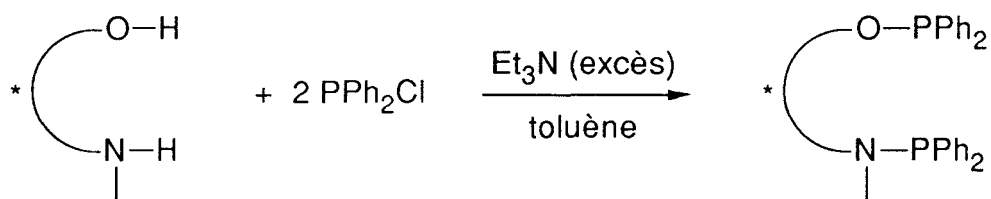


Ces effets électroniques peuvent être accrus par la présence d'éléments électroattracteurs ou donneurs sur la chaîne carbonée du ligand.

I.2 - Synthèse des ligands AMPP

I.2.1 - Ligands "aryl-AMPP"

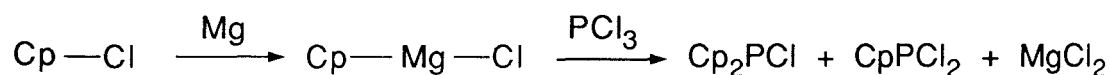
Les ligands sont préparés par action de la chlorodiphénylphosphine sur l'aminoalcool dans le toluène et en présence de triéthylamine qui permet de neutraliser l'acide formé [76,78,79].



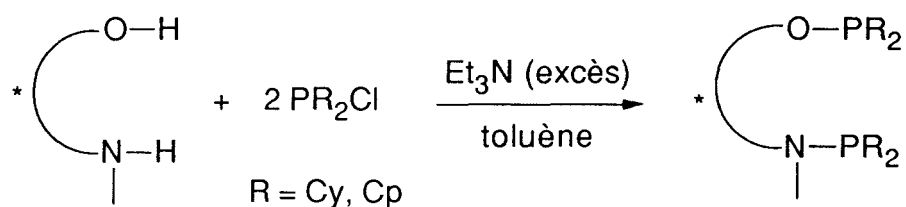
Les coordinats sont obtenus quantitativement et utilisés directement en catalyse après élimination du chlorhydrate.

I.2.2 - Ligands "alkyl-AMPP"

La synthèse est dérivée de celle décrite précédemment ; la phosphine est une chlorodialkylphosphine PR_2Cl , où R est un groupement cyclopentyle Cp ou cyclohexyle Cy. Il est à noter que la chlorodicyclopentylphosphine est préparée au laboratoire en deux étapes selon les réactions suivantes : (cf partie expérimentale).

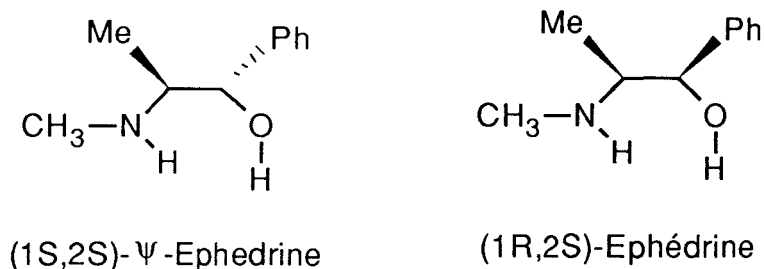


L'encombrement stérique des groupements alkyles secondaires et la basicité accrue de ces précurseurs par rapport à PPh_2Cl nous obligent à effectuer la réaction à reflux de toluène afin d'activer le processus .

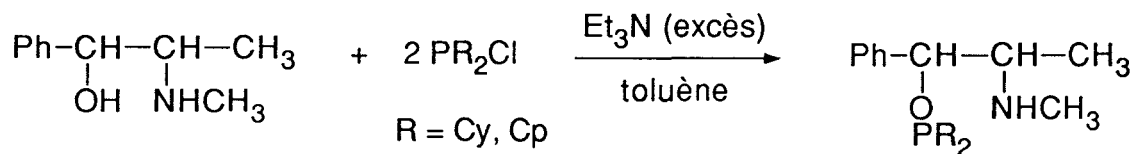


Cas particulier : ligands issus des éphédrines

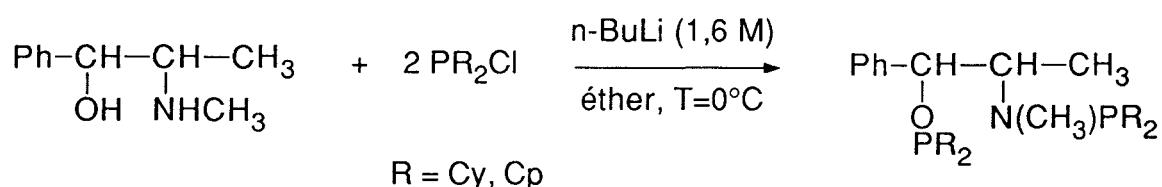
Cette méthode de synthèse s'applique à la plupart des aminoalcools. Seule l'éphédrine et la pseudoéphédrine présentent une réactivité différente.



En effet, la fonction amine de ces précurseurs est très peu réactive vis-à-vis des chlorodialkylphosphines. Ainsi avec la méthode décrite ci-dessus, seule la fonction alcool est phosphinylée. On obtient alors des ligands monodentates appelés aminophosphinites AMP.



Afin de pallier ce problème, une nouvelle synthèse a été mise au point qui permet l'arrachement du proton de la fonction amine, sans pour autant détruire la fonction aminophosphine N-P nouvellement formée et qui s'avère très fragile. (cf partie expérimentale)



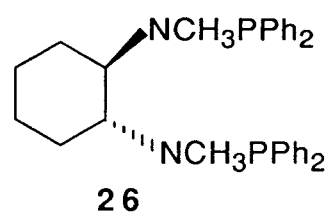
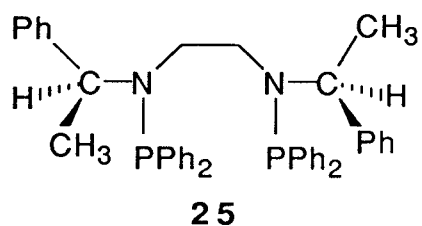
II - LES LIGANDS BIS(AMINOPHOSPHINES)

Plusieurs ligands bis(aminophosphines) ont été synthétisés. On peut les diviser en deux classes : ceux obtenus à partir de diamines symétriques et les autres.

II.1 - A partir de diamines symétriques

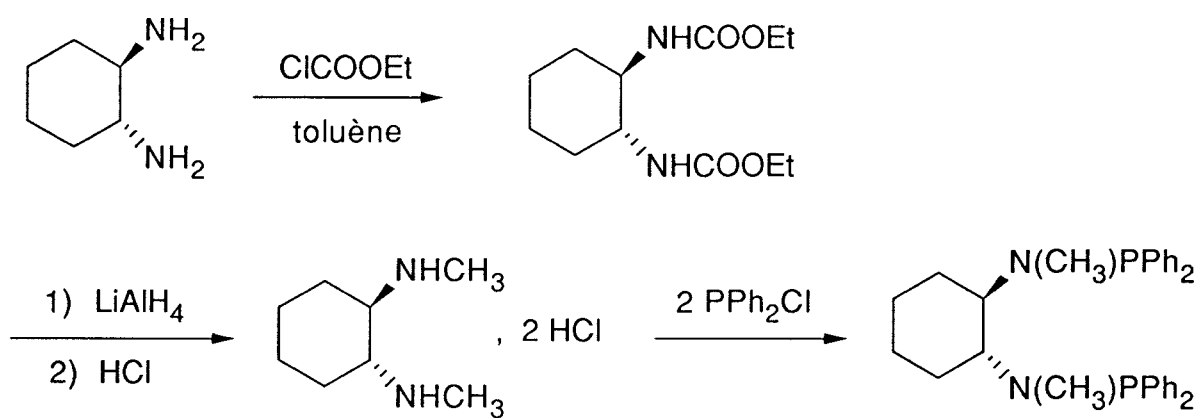
Ces synthèses ont été décrites par Fiorini [80,81,82].

Ces ligands bis(aminophosphines) ont en effet surtout été utilisés en hydrogénation asymétrique d'oléfines prochirales [83,84,85,86]. Nous avons synthétisé la 1,2-bis(N,N'-diméthyl)-N,N'-(diphénylphosphino)aminocyclohexane **26** et la N,N'-bis((S)-méthylbenzyl)-N,N'-(diphénylphosphino)éthylènediamine **25**.

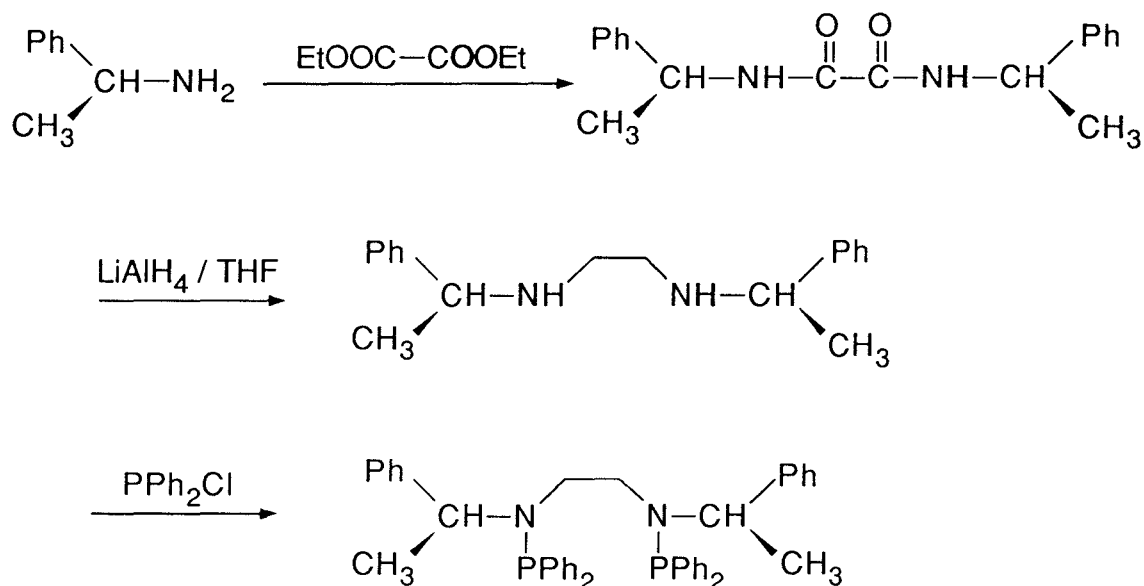


La synthèse de ces ligands bis(aminophosphines) **25** et **26** nécessite trois étapes décrites ci-dessous.

Synthèse de la 1,2-bis(N,N'-diméthyl)-N,N'-(diphénylphosphino)amino-cyclohexane **26**



Synthèse de la *N,N'*-bis(*S*)-méthylbenzyl)-*N,N'*-(diphénylphosphino)-éthylènediamine 25

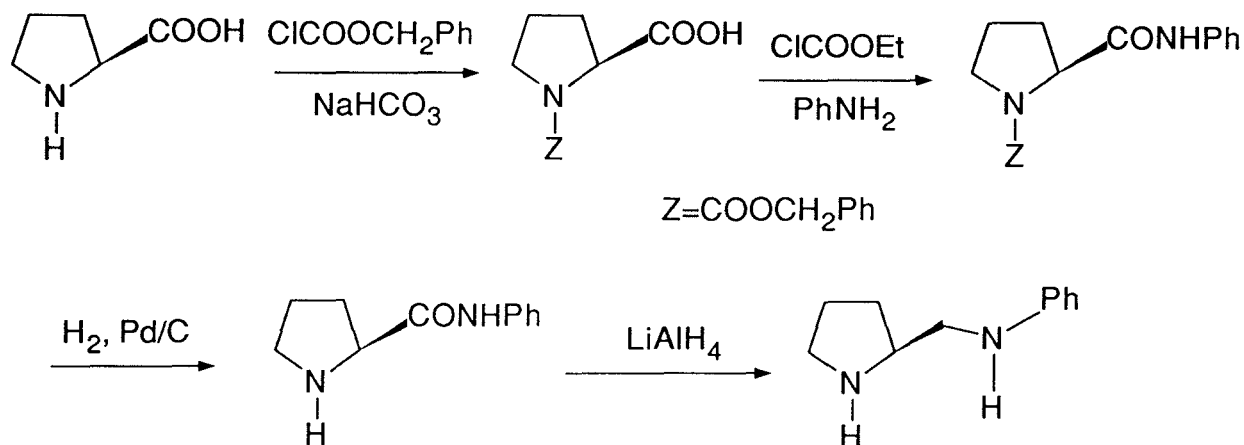


Un mode opératoire détaillé est reporté dans la partie expérimentale.

II.2 - A partir de diamines dissymétriques

II.2.1 - Le précurseur

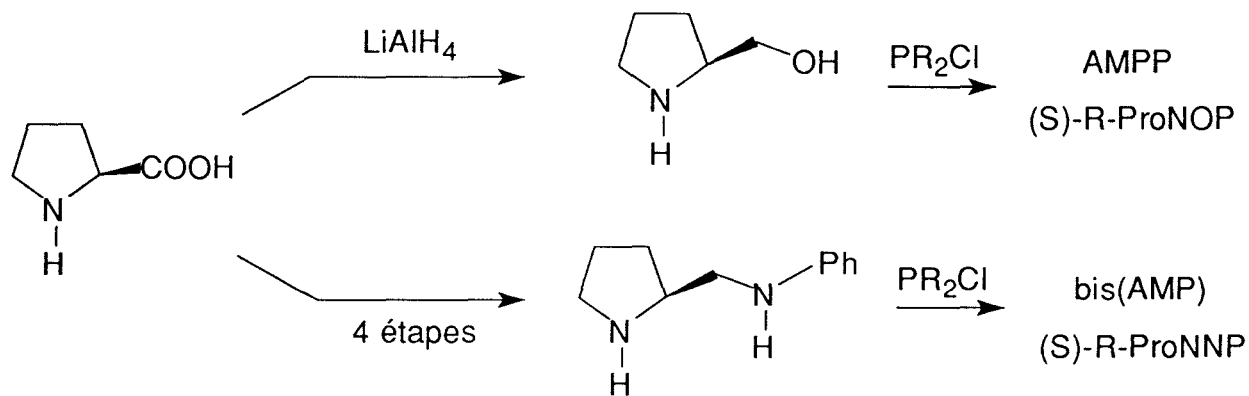
La diamine (*S*)-2-(anilinométhyl)pyrrolidine utilisée était d'origine commerciale. Sa vente étant arrêtée, elle doit être synthétisée en quatre étapes à partir de la (*S*)-proline selon le processus suivant [86]:



On constate donc que deux classes de ligands sont accessibles à partir de la (S)-proline :

- des AMPP : en effet, la réduction par LiAlH₄ de la (S)-proline fournit le (S)-prolinol [87] qui, opposé à une chlorodialkyl (ou aryl) phosphine, mène au ligand (S)-ProNOP.

- des bis(AMP) par phosphinylation de la diamine obtenue selon le processus décrit ci-dessus.



Une estimation des propriétés électroniques et stériques de ce dernier précurseur permet de prévoir une réactivité différente des deux fonctions "amino" dont l'une est cyclique et l'autre sur une chaîne linéaire en α d'un cycle benzénique.

En effet, la première fonction amine du type pyrrolidine a le même environnement que dans le prolinol. La réactivité de cette fonction amine doit donc être similaire à celle de ce dernier dérivé.

Par contre l'amine de la chaîne linéaire est aromatique. Le doublet libre de l'azote est conjugué aux électrons π du cycle benzénique, ce qui se traduit par une

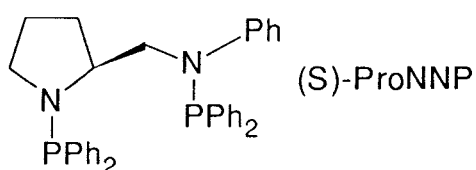
diminution de la densité électronique sur l'azote, qui est de fait moins nucléophile. Dès lors, on peut prévoir que le doublet peu présent sur l'azote sera peu disponible pour réagir selon le mode opératoire classique (i.e. en présence de triéthylamine) face à une chlorodialkylphosphine peralkylée déjà très encombrée. De plus, la présence du phényle sur l'azote ajoute une forte contrainte stérique.

On peut cependant penser que cette amine pourra réagir face à la chlorodiphénylphosphine qui est un précurseur phosphoré très réactif comparativement aux chlorodialkylphosphines. Par contre en présence de ces dernières, l'utilisation de butyllithium apparaît nécessaire. De plus, des coordinats mixtes (ie avec des groupements différents sur les phosphores) ont pu être obtenus.

II.2.2 - Synthèses des ligands

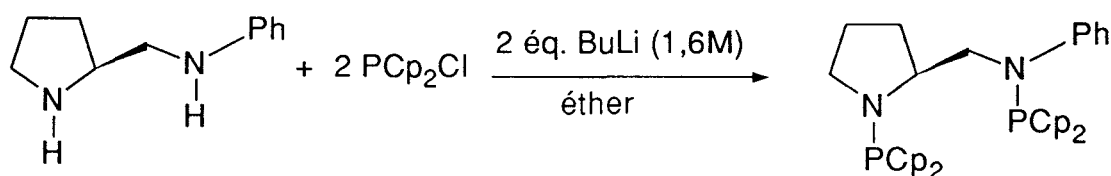
II.2.2.a - La (S)-ProNNP

La synthèse s'effectue en une seule étape en milieu étheré par réaction à température ambiante de la chlorodiphénylphosphine sur la diamine optiquement pure. Un excès de triéthylamine permet de neutraliser l'acide chlorhydrique formé. Après élimination du chlorhydrate et des impuretés phosphorées éventuelles par filtration sur alumine basique, la (S)-ProNNP isolée présente une pureté suffisante pour être utilisée en catalyse directement.



II.2.2.b - (S)-cyclopentyl-ProNNP

La synthèse s'effectue en présence de butyllithium dilué qui permet d'arracher les protons des amines.

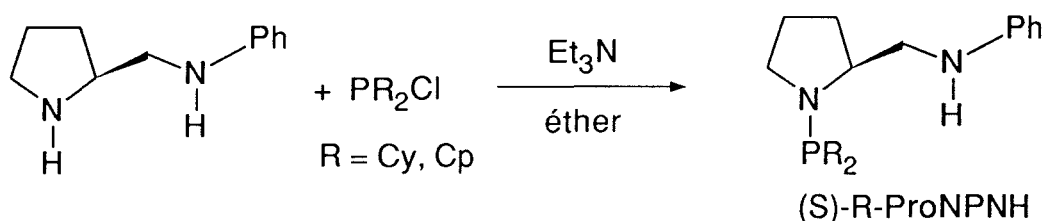


La solution obtenue est décantée puis filtrée pour éliminer le chlorure de lithium. Le ligand est utilisé tel quel en catalyse. En effet un traitement sur alumine le détruit.

II.1.2.c - Coordinats mixtes

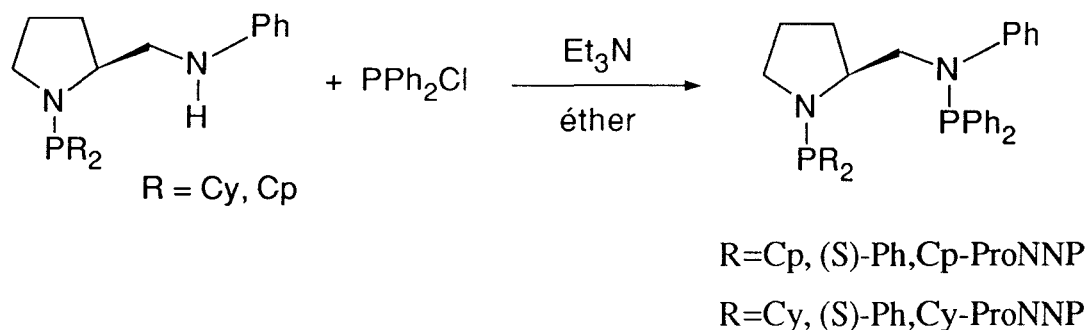
Cette synthèse s'effectue en deux étapes.

La première consiste à former l'intermédiaire R-aminophosphine-amine NH par action d'une chlorodialkylphosphine sur la diamine chirale. L'amine du cycle étant la seule fonction réactive, la condensation devient sélective et quantitative.



La fin de cette première étape est vérifiée par RMN ^{31}P d'un échantillon prélevé du mélange réactionnel.

La seconde étape consiste à faire réagir la chlorodiphénylphosphine sur le composé R-AMP-NH. Celle-ci s'effectue sélectivement sur l'amine terminale sans échange intra ou intermoléculaire.



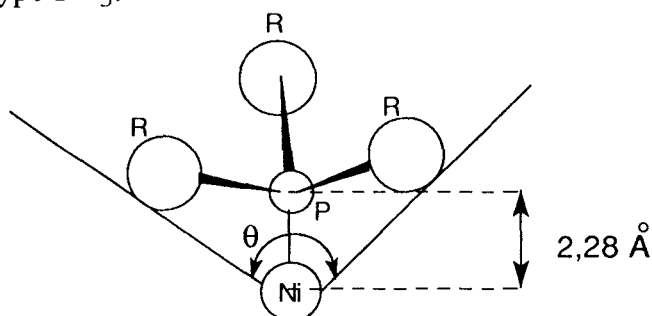
Tous les ligands obtenus sont caractérisés par RMN du ^{31}P . Les déplacements chimiques des différents coordinats sont donnés dans la partie expérimentale.

III - ESSAI DE CLASSIFICATION DES LIGANDS AMPP ET BIS(AMP)

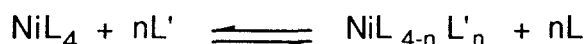
Les ligands phosphorés jouent un rôle clé dans les systèmes catalytiques. En fonction de leur encombrement stérique, de leur caractère électrodonneur-accepteur et de leur pK, l'activité et la réactivité de la réaction se trouvent modifiées. En ce qui concerne le pK, les valeurs proposées [88] correspondent à celles de la forme protonée H^+PR_3 de la phosphine. Tolman [89] a proposé d'introduire en plus deux paramètres permettant de quantifier séparément les effets électroniques et stériques.

III.1 - Effets stériques

L'introduction du paramètre θ appelé angle de cône a permis de classer les ligands symétriques du type PR_3 .



Ce paramètre caractérise l'échange entre les ligands dans la réaction suivante [90]:



L'aptitude d'un ligand L' à déplacer l'équilibre vers la droite est d'autant plus grande que l'angle θ est petit. Des exemples d'angle en fonction de la phosphine sont donnés dans le tableau 7 ci-après.

Tableau 7 : Quelques valeurs des angles de cône pour des ligands PR_3

Ligand	θ (°C)
PMe_3	118
PPh_3	145
$P(tBu)_3$	182

Un angle de cône peut aussi être défini pour un ligand asymétrique $PR_1R_2R_3$ par une relation d'additivité relative de chaque groupement [91].

Dans le cas des diphosphines, un angle α a aussi été mesuré mais seulement lorsqu'elles sont symétriques et que leur métallacycle ne comporte que cinq chaînons [91].

III.2 - Effets électroniques

Le nombre d'ondes caractéristique d'un groupement carbonyle lié à un métal de transition varie avec la nature et le nombre des autres coordinats présents dans le complexe. En effet, plus le ligand possède un caractère électrodonneur important, plus la densité électronique augmente dans les orbitales d du métal, donc dans les orbitales π^* antiliantes du carbonyle, ce qui fragilise la liaison C-O. Cette dernière vibre donc plus facilement, ce qui se traduit par une diminution du nombre d'ondes $\bar{\nu}$ en IR.

On constate ici que le métal, par ses orbitales d, joue le rôle de "transmetteur de densité électronique entre les ligands".

Ainsi, Tolman [92] a effectué son classement en se basant sur la fréquence A_1 du carbonyle dans les complexes $Ni(CO)_3L$ dans le dichlorométhane. En prenant comme référence le nombre d'ondes du $P(tBu)_3$ qui est le ligand le plus basique, le nombre d'ondes associé à un ligand $PR_1R_2R_3$ peut être calculé avec la formule :

$$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 2056,1 + \sum \chi_i (\text{cm}^{-1})$$

$$\chi_{P(tBu)_3}$$

où χ_i est la contribution de chaque substituant i .

Meriwether et Fiene [93] ont reporté les nombres d'ondes des groupements carbonyles pour des complexes $Ni(CO)_2L_2$ et $Ni(CO)_2L'L$. Ces complexes sont en général préparés à partir de $Ni(CO)_4$. Les complexes possédant deux phosphines différentes ont été préparés par déplacement de ligand, selon l'équation suivante :



Ces complexes donnent lieu à deux bandes CO, l'une correspondant à la fréquence d'élongation asymétrique et la seconde à la fréquence symétrique.

Nous nous sommes intéressés à la synthèse de complexes $Ni(CO)_2L_2^*$ avec des ligands AMPP et bis(AMP) afin d'étudier leur caractère électrodonneur. Les

complexes ont été préparés à partir de $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OPh})_3)_2$ dans le dichlorométhane à 70°C .



La réaction est suivie en Infra-Rouge. Grâce au caractère bidentate de nos ligands, le remplacement des phosphites par un L_2 se fait facilement. Un exemple de la réaction d'échange sur le complexe $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OPh})_3)_2$ entre les $\text{P}(\text{OPh})_3$ et la (1R,2S)-Ephos par suivi Infra-Rouge est donné dans le schéma de la page suivante.

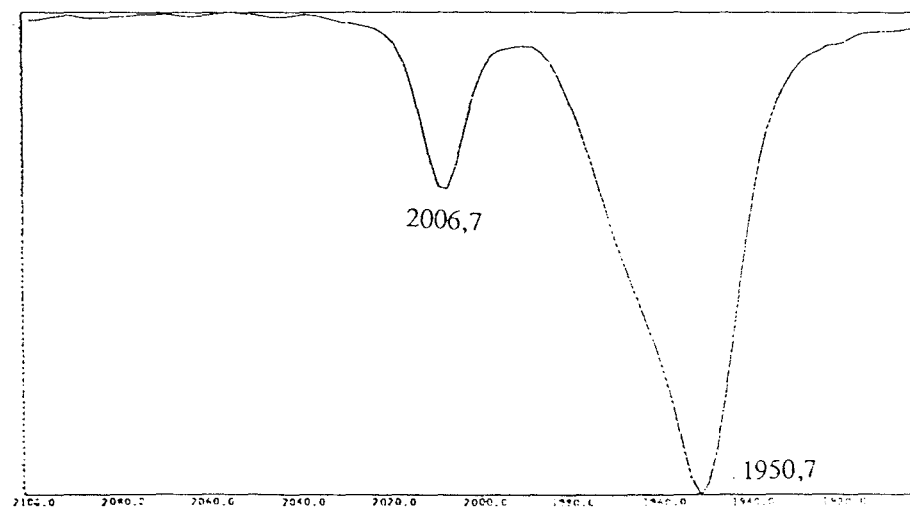
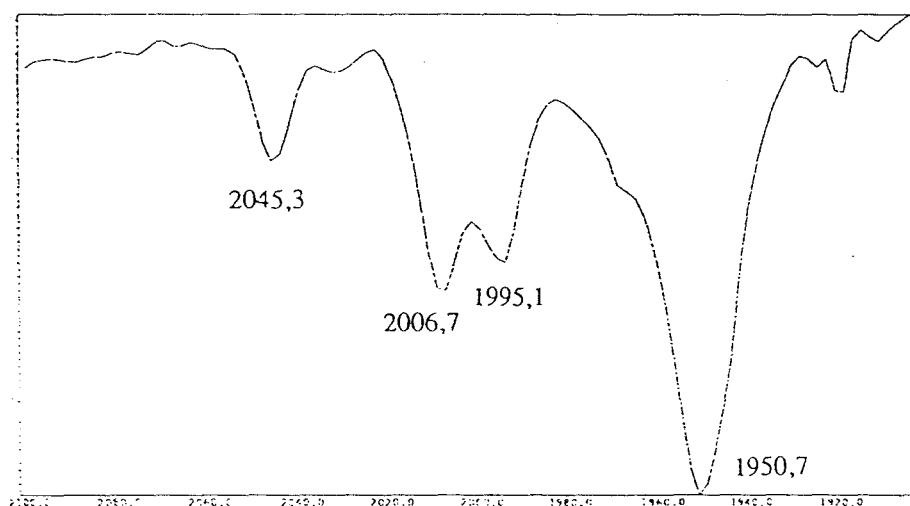
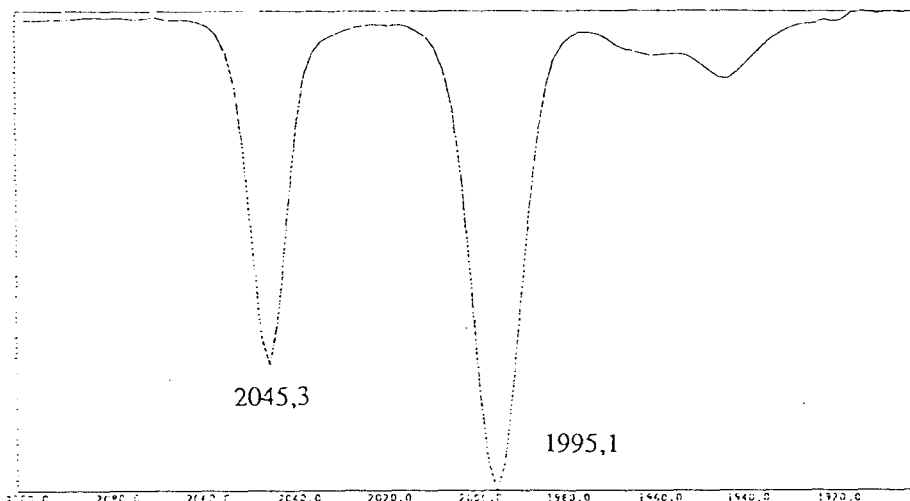
Différents ligands ont été testés, dont les résultats en Infra-Rouge sont reportés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Nombre d'ondes des bandes carbonyles dans les complexes $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2^$ et $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2$ à titre comparatif*

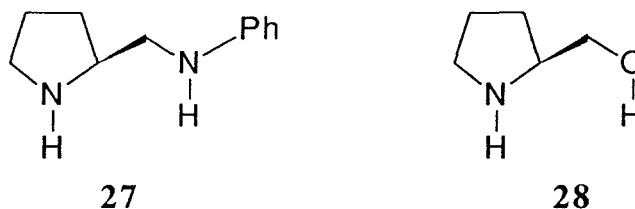
ligand	$\bar{\nu}_{\text{as}} (\text{cm}^{-1})$	$\bar{\nu}_{\text{s}} (\text{cm}^{-1})$
$\text{P}(\text{OPh})_3$	2045,3	1995,1
(1R,2S)-Ephos	2006,7	1950,7
(S)-ProNNP	2002,8	1944,9
(S)-ProNOP	1999,0	1943,0
(S)-CpProNOP	1989,3	1929,5
$\text{P}(n\text{Bu})_3$ [93]	1990	1930

D'après les valeurs des nombre d'ondes obtenues, nous voyons que l'Ephos serait légèrement plus électroattracteur que la ProNOP, peut-être à cause du phényle porté par le carbone en α de la fonction phosphinite. La CpProNOP possède un fort pouvoir électrodonneur comparativement à la ProNOP. Ceci était tout à fait prévisible du fait des groupements cyclopentyles qui sont très donneurs par effet inductif.

SUIVI PAR INFRA-ROUGE DE LA REACTION D'ECHANGE
 ENTRE L'EPHOS ET P(OPh)₃ DANS LE COMPLEXE
 $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OPh})_3)_2$



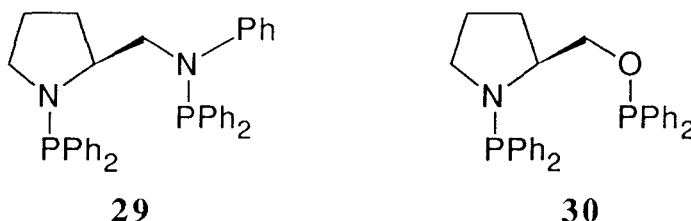
Le résultat surprenant provient du ligand ProNNP dont les valeurs des nombres d'ondes sont légèrement supérieures à celles de la ProNOP. En effet, a priori, la présence des deux amines augmente la basicité globale du composé. La basicité relative de ces précurseurs peut être quantifiée. Pour cela, on se base sur les précurseurs des ligands, à savoir la diamine **27** et l'aminoalcool **28**.



Les squelettes de **27** et **28** étant similaires, on compare les composés R-CH₂-NHPh et R-CH₂-OH. Les pK_a des acides correspondants à une amine secondaire aromatique et à un alcool sont [94]:

pour R-CH ₂ -NH ₂ ⁺ -Ph	pK _{a1} = 3 - 5
pour CH ₃ -CH ₂ -OH ₂ ⁺	pK _{a2} = -2

Comme pK_{a1} > pK_{a2}, l'amine est plus basique que l'alcool. Dans notre cas où le groupement R est un cycle pyrrolidine, on peut supposer que la diamine **27** sera plus basique que l'aminoalcool **28**. Par conséquent, après phosphinylation le ligand (S)-ProNNP **29** issu de **27** devrait être plus donneur que la (S)-ProNOP **30** dérivée de **28**.



Ce résultat montre qu'il faut rester prudent quant à la classification des ligands selon un seul critère. En effet, dans le cas de la (S)-ProNNP en plus du caractère électrodonneur, le facteur stérique doit jouer un rôle déterminant.

La comparaison de ligands proches tels la (S)-ProNOP et la (S)-CpProNOP est intéressante car seuls les substituants sur les phosphores sont modifiés. On peut ainsi voir l'effet des groupements portés par les phosphores.

Dans le cas où la chaîne entre les deux atomes de phosphore est différente, il est impossible de dissocier l'effet électronique de l'effet stérique, ce qui explique les différences observées au niveau des bandes carbonyles dans les complexes.

IV - CONCLUSION

De nombreux coordinats sont ainsi accessibles à partir d'aminoalcools ou de diamines. Leur utilisation en dimérisation du butadiène ayant déjà permis d'obtenir sélectivement certains dimères, en particulier les octa-1,3,6-triènes, nous les avons testés dans le but d'obtenir sélectivement et énantiosélectivement les cyclodimères, à savoir le MVCP et le VCH.

CHAPITRE III

CYCLODIMERISATION DU BUTADIENE EN 2-METHYLENEVINYL CYCLOPENTANE

I - OBJECTIFS

La dimérisation du butadiène en MVCP de façon sélective a été effectuée par l'équipe de Kiji [39,41,42,44] avec des systèmes du type $NiX_2(PR_3)_2/NaBH_4$ ou $CH_3ONa/EtOH$ avec comme espèces intermédiaires supposées un nickel au degré d'oxydation zéro. Ultérieurement à ces travaux, des études effectuées dans notre laboratoire et celui du Professeur Peiffer à Marseille ont montré que certains ligands AMPP (la (1R,2S)-Ephos [72] et la (2R,3R)-ThréoNOOP [73]) permettaient aussi d'obtenir le MVCP sélectivement en présence d'alcool et en utilisant le $Ni(COD)_2$ comme source de Ni(0).

Notre travail initial avait donc deux objectifs :

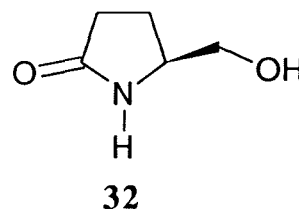
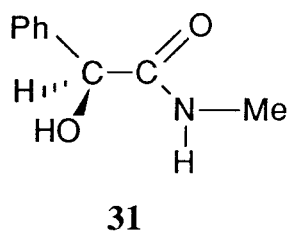
- la synthèse de ligands du type PN---OH permettant de remplacer le couple ligand-alcool, de la même façon que les systèmes Ni/ligand-NH avait permis d'améliorer nettement les systèmes d'Heimbach du type Ni/ligand/amine dans la synthèse des OT-1,3,6.
- la synthèse de complexes $NiX_2(AMPP)$ susceptibles de mener au MVCP.

De plus, les ligands aminophosphinephosphinites étant chiraux, une asymétrie sur le MVCP était aussi recherchée.

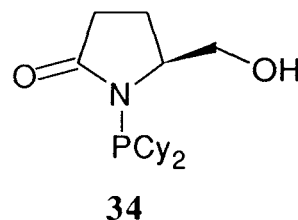
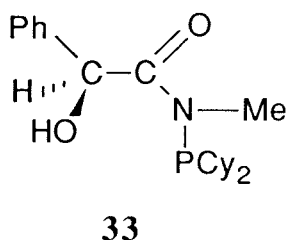
II - ESSAIS DE SYNTHESSES DE LIGANDS DU TYPE PN---OH

Avec les aminoalcools utilisés couramment au laboratoire (ex.: le (S)-prolinol, l'alaninol, l'éphédrine etc...), la réactivité beaucoup plus importante de la fonction alcool, comparativement à celle de l'amine, empêche toute synthèse sélective des ligands aminophosphine-OH. Seuls certains précurseurs **31** et **32** de type amidoalcool

ont permis d'obtenir sélectivement la forme NP--OH avec des groupements alkyles sur le phosphore.



En effet, lorsque l'on met ces deux précurseurs en présence de chlorodicyclohexylphosphine et de triéthylamine en solution dans l'éther, c'est la fonction amide qui réagit la première. Le ligand PO--NH étant plus stable thermodynamiquement que le ligand PN--OH, on observe au cours du temps l'échange intra ou intermoléculaire du "NP" vers le "OP". Cette évolution peut être suivie en RMN du ^{31}P . Cependant, les coordinats **33** et **34** ont été isolés en arrêtant la réaction suffisamment tôt.



La fonction OH devant remplacer le cocatalyseur, ces deux ligands ont été testés avec un système catalytique du type $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{L}/\text{butadiène}$: 1/1/80 dans le toluène. Quelle que soit la température choisie, aucune réaction n'a été observée.

La présence du groupement amide semble bloquer complètement la réaction. On a peut-être une coordination du groupement carbonyle sur le nickel, qui encombre donc le nickel, empêchant la coordination du butadiène.

Devant ces résultats négatifs et la difficulté à obtenir des ligands du type NP--OH, cette voie a été abandonnée.

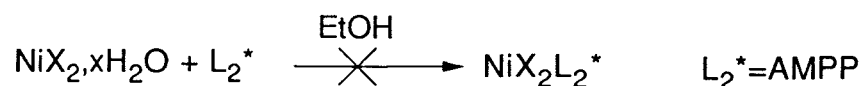
III - ESSAIS DE SYNTHÈSES DE COMPLEXES DU TYPE NiX_2L_2^*

Nous nous sommes alors attachés à la synthèse de complexes $\text{NiX}_2((1R,2S)\text{-Ephos})$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$), ce ligand ayant donné au laboratoire [72] une sélectivité de 55% en MVCP avec le système $\text{Ni}(\text{COD})_2/(1R,2S)\text{-Ephos}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{butadiène}$: 1/1/50/80.

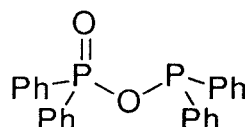
Diverses méthodes ont été appliquées.

III.1 - Méthode classique

La méthode la plus générale pour synthétiser ces complexes est l'addition du ligand sur le sel de nickel hydraté en milieu alcoolique [95,96,97,98]. En particulier, le complexe $\text{NiCl}_2(-)\text{Diop}$ [99] a ainsi été obtenu sous forme cristalline.



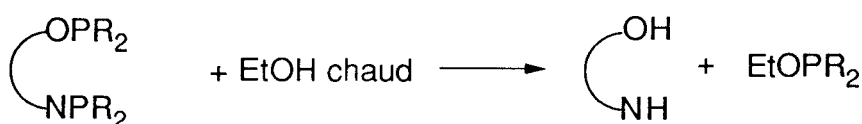
Dans le cas d'un ligand aminophosphinephosphinite qui est sensible à des traces d'oxygène et d'eau, celui-ci se trouve alors détruit sous forme d'oxydes que l'on observe en RMN ^{31}P sous forme de deux doublets correspondants à



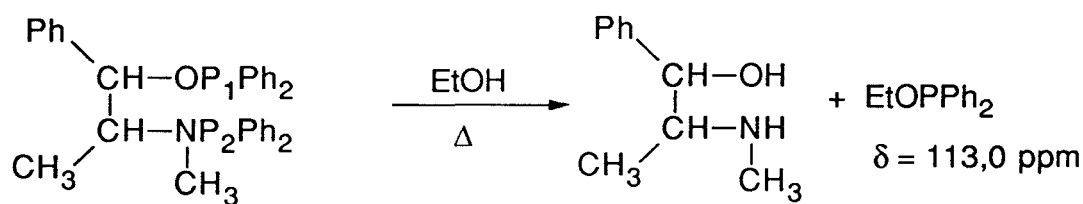
Déplacements chimiques : $\delta(\text{P}=\text{O}) = -24,2 \text{ ppm}$, $\delta(\text{P}) = 33,2 \text{ ppm}$,
 $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 0,2 \text{ Hz}$

III.2 - Utilisation de sel de nickel anhydre

Le sel de nickel anhydre est dissous dans l'éthanol à 80°C . Le ligand est ensuite ajouté à cette solution à la même température. Nous observons dans ce cas un échange intermoléculaire entre le ligand et le solvant selon la réaction :



Cet échange s'effectue très facilement et a pu être mis en évidence par RMN ^{31}P .

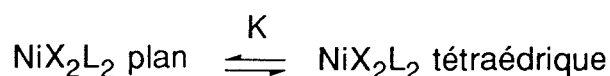


$$\delta P_1 = 111,0 \text{ ppm}$$

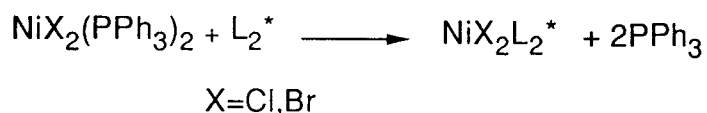
$$\delta P_2 = 63,5 \text{ ppm}$$

III.3 - Déplacement du coordinat PPh₃ par l'Ephos

Les complexes NiX₂(PAR₃)₂ (Ar=groupe aryle) sont de structure exclusivement tétraédrique à la fois à l'état solide et en solution [100]. Lorsque l'on substitue un groupe aryle par un groupe alkyle, un équilibre existe entre la structure tétraédrique et la structure plan carré. Dans le cas d'une diphosphine, l'étude du complexe NiX₂(Ph₂P(CH₂)_nPPh₂) a aussi montré l'existence d'un équilibre plan-tétraèdre dont la constante d'équilibre varie en fonction de n [101]. Si l'on considère l'équilibre suivant :



Lorsque n passe de 2 à 3 pour X=Cl, K augmente de 0 à 0,75 dans le dichlorométhane à 22°C. Dans le cas de ligands aminophosphinephosphinites, nous pouvons considérer que n=5. Par comparaison à ces résultats, dans le cas des ligands bidentates AMPP (L₂*), les complexes NiX₂L₂* devraient être plutôt tétraédriques. Nous avons donc choisi un complexe de départ tétraédrique afin de faciliter la formation de nos complexes. Les précurseurs choisis ont été NiX₂(PPh₃)₂ aisément accessibles à partir des sels de nickel et d'un léger excès de phosphine [96].



Dans ce cas, aucun complexe n'a pu être obtenu même en quantité minime. Il semblerait que ces ligands AMPP bidentates présentent un encombrement stérique trop important pour se fixer sur le nickel (II).

Face à ces résultats négatifs, les synthèses de catalyseurs ont été menées in situ, sans préparation préalable du complexe au degré d'oxydation (II) et à partir de

nickel bis(acétylacétonate) dont les coordinats acac sont facilement déplacés par des phosphines. Ce composé présente aussi l'avantage de se solubiliser aisément dans les solvants organiques.

IV - RESULTATS

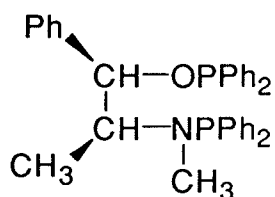
L'utilisation de catalyseurs du type $NiX_2(PR_3)_2$ en présence d'un réducteur permet d'obtenir un nickel au degré d'oxydation zéro responsable de la dimérisation du butadiène en MVCP. Dans notre travail, nous avons étudié parallèlement les réactions de dimérisation du butadiène en milieu alcoolique en présence d'un nickel initialement au degré zéro sous forme de $Ni(COD)_2$ et d'un système nickel (II)/réducteur.

IV.1 - Système $Ni(COD)_2/L_2/CH_3OH$

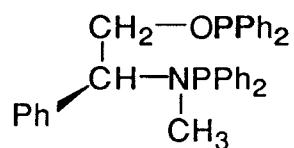
Les réactions catalytiques se déroulent toujours dans des réacteurs en verre fermés par un rotaflow en téflon. Des prises d'échantillons régulières permettent de suivre l'évolution de la réaction. L'identification des produits se fait en chromatographie phase vapeur par comparaison des temps de rétention avec ceux de composés connus ou d'après les renseignements bibliographiques ou en spectrométrie de masse.

IV.1.1 - Résultats

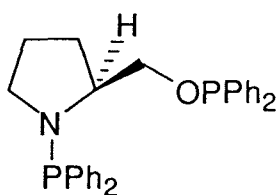
Les ligands (1R,2S)-Ephos et (2R,3R)-ThréoNOOP ayant donné de bonnes sélectivités en cyclodimérisation du butadiène en MVCP en présence du système $Ni(COD)_2/L_2^*/CH_3OH$ /toluène [72,73], d'autres ligands AMPP ont été testés dans les mêmes conditions opératoires. Les résultats sont reportés dans le tableau 9.



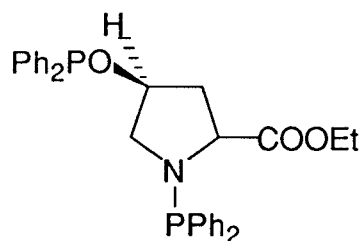
(1R,2S)-Ephos



(S)-PhénylalaNOP



(S)-ProNOP



(S)-CarbéthoxyProNOP

Tableau 9 : Dimérisation du butadiène dans le toluèneSystème : Ni(COD)₂/L₂/CH₃OH/butadiène : 1/1/50/80

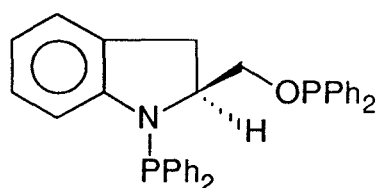
T=60°C

Ligand	t (h)	Conv.%	% MVCP	% OT-1,3,7	% OT-1,3,6	% télomères
(1R,2S)-Ephos 35 (a)	9	90	55	26	7	12
(S)-CarbéthoxyProNOP 36	2,3	90	4	74	4	18
(S)-ProNOP 30	6,0	85	10	70	6	14
(S)-PhénylalaNOP 37	6,3	85	20	47	13	20
(S)-IndaNOP 38	22	100	4	50	38	0
(1R,2S)-Méthylephos 39 (b)	1,0	63	2	66	20	0
(S)-IsoalaNOP 40	21	80	14	42	26	12
(S)-CpNorephos 41	6,0	100	1	20	70	8
(S)-ProNNP 29 (c)	16	100	1	70	17	4

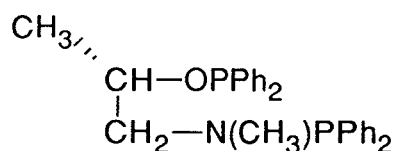
(a) T = 40°C

(b) ligand L monodentate

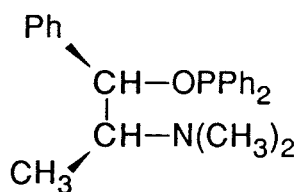
(c) Du 1,5,9-CDT a aussi été obtenu (8%)



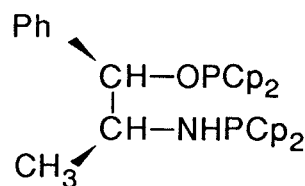
(S)-IndaNOP



(S)-isoalaNOP



(1R,2S)-méthylephos



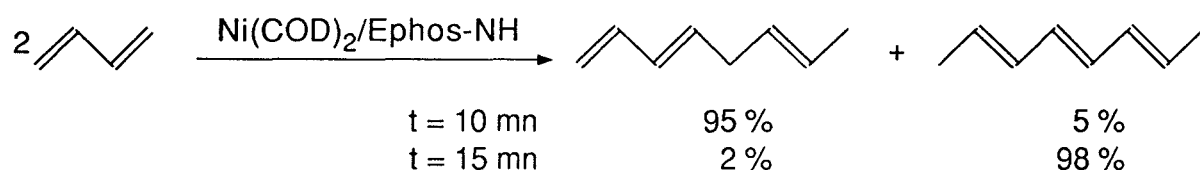
(1R,2S)-CpNorephos

Les pourcentages donnés sont des sélectivités calculées à partir du nombre de moles de butadiène introduites.

Les résultats obtenus sont assez surprenants. En effet, les sélectivités en MVCP restent faibles (20%) voire quasi nulles dans le cas de l'indaNOP, la méthylephos, la carbéthoxyproNOP et la CpNorephos et de la ProNNP.

En ce qui concerne la méthylephos, nous obtenons majoritairement les OT-1,3,7 ce qui est un résultat classique de dimérisation du butadiène en présence d'un ligand aminophosphinite et d'un excès d'alcool [71].

Dans le cas de la CpNorephos, seule la dimérisation linéaire a lieu avec comme produit majoritaire les OT-1,3,6. Ceci est dû à la présence du groupement NH. En effet, il a été montré par Denis [28,29] que les ligands aminophosphinites permettaient la conversion très rapide du butadiène en OT-1,3,6 ou OT-2,4,6. (éq 1)



éq. 1

Quant aux autres ligands, nous pouvons distinguer deux groupes, d'une part ceux qui présentent une structure cyclique donc plus rigide, d'autre part les coordonnés linéaires.

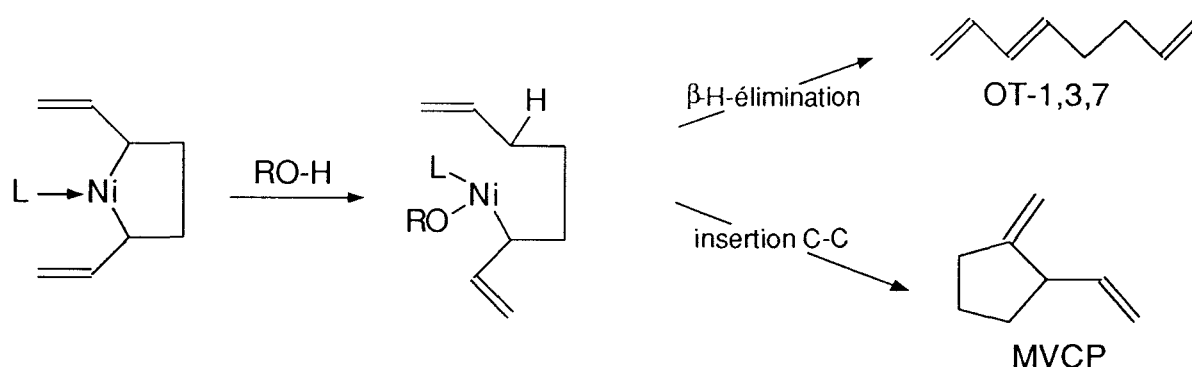
1) Ligands cycliques (29, 30, 36, 38)

Ils donnent systématiquement une conversion très faible ou nulle en MVCP au profit des OT-1,3,7. Dans ce cas, on peut supposer qu'au cours de la réaction, les fortes contraintes stériques dues au cycle ne permettent de coordiner le ligand que par un seul atome de phosphore. On se retrouve ainsi dans le cas d'un monodentate qui, comme la méthylephos, mène aux OT-1,3,7.

2) Ligands linéaires (35, 37, 40)

Les sélectivités en MVCP varient de 14% à 55%. Il est difficile d'expliquer la différence de réactivité de ces trois ligands. En effet, le squelette de base est identique et seule la chaîne carbonée entre les deux hétéroatomes présente un encombrement stérique et des effets électroniques différents. Il apparaît cependant que la présence de groupements assez volumineux (phényle ou méthyle) sur les carbones en α des hétéroatomes favoriseraient la formation du MVCP.

Le tableau précédent montre clairement la compétitivité entre le MVCP et les OT-1,3,7. Quelle que soit la nature de l'espèce active, on peut penser que le rapport MVCP/OT-1,3,7 est régi par la proportion relative de la réaction d'insertion de la double liaison dans la liaison Ni-C par rapport à la β -H élimination dans l'intermédiaire réactionnel supposé.



Nous avons donc cherché à diminuer la β -H élimination. Une possibilité de favoriser l'insertion est de saturer le centre métallique, bien qu'il existe toujours des équilibres entre les différentes espèces intermédiaires.

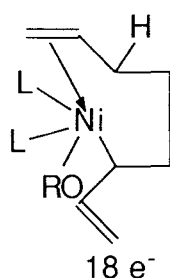
IV.1.2 - Influence du rapport L/Ni

Les résultats sont reportés dans le tableau 10 :

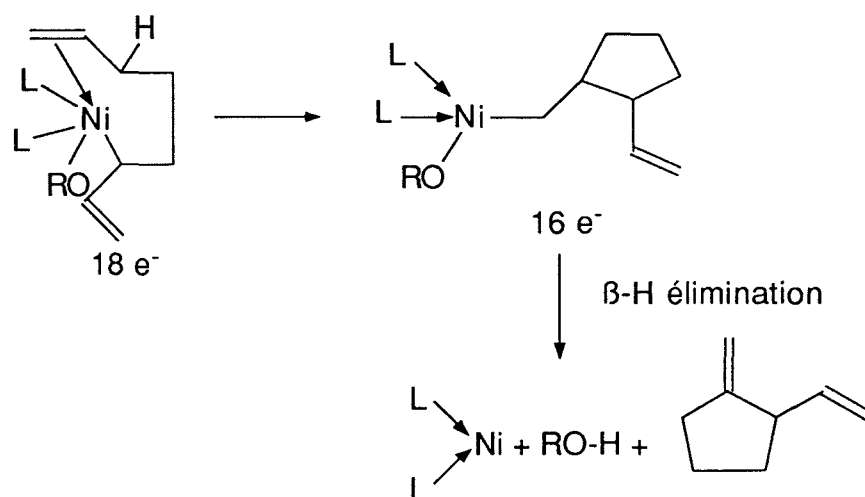
*Tableau 10 : Dimérisation du butadiène : influence du rapport ligand/métal
Système Ni(COD)₂/L ou L₂/CH₃OH/BD/toluène*

Ligand	T(°C)	L/Ni	t (h)	Conv. (%)	x				
					1	50	80	% MVCP	% OT- 1,3,7
(1R,2S)-Méthylephos	80	1	1	63	2	66	20	12	0
(1R,2S)-Ephos	40	1	9	90	55	26	7	0	12
(1R,2S)-Ephos	60	2	24	50	50	3	16	10	20
(1R,2S)-Ephos	60	3	72	<3	ε	ε	0	ε	0

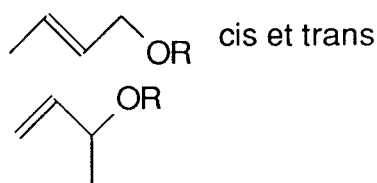
L'augmentation du rapport P/Ni a permis de diminuer nettement le pourcentage des OT-1,3,7. Dans le cas où le rapport L₂/Ni > 2, la réaction n'a plus lieu. Ceci est dû à un encombrement trop important autour du centre métallique empêchant la coordination du butadiène. Lorsque L₂/Ni = 2, les OT-1,3,7 sont obtenus en très faible quantité. Dans ce cas, l'excès de ligand par rapport au nickel déplace les équilibres d'association-dissociation entre les ligands et le nickel vers une coordination des ligands ie vers une espèce du type :



Le nickel est alors saturé à 18 électrons. La β-H élimination étant ainsi défavorisée, l'insertion de la double liaison dans le liaison Ni-C peut avoir lieu :



Nous remarquons cependant que globalement le MVCP n'est pas obtenu de façon plus sélective qu'avec $L_2/\text{Ni} = 1$. Ce sont en fait les télomères qui se trouvent être favorisés. Ces télomères correspondent à l'addition d'un alcool sur une seule molécule de butadiène. Ces composés seront appelés par la suite les télomères C_4 . Deux types d'éthers sont observés :



L'augmentation du pourcentage en télomères vient du fait que le nickel étant plus encombré lorsque $L_2/\text{Ni} = 2$, la coordination de deux molécules de butadiène s'effectue plus difficilement favorisant ainsi la formation des éthers.

IV.1.3 - Influence de la basicité des ligands

D'après l'équipe de Kiji [42], l'utilisation de ligands phosphorés comportant des groupements basiques (ex : $(n\text{Bu})_3\text{P}$) favorise la sélectivité en MVCP au détriment des OT-1,3,7. Ayant réussi à synthétiser des ligands du type R-Ephos (R=cyclohexyle ou cyclopentyle), nous les avons testés dans des conditions similaires à l'Ephos. Les résultats sont regroupés dans le tableau 11.

Tableau 11 : Dimérisation du butadiène : rôle de la basicité du ligandSystème $Ni(COD)_2/L/CH_3OH/BD/toluène$

1 1 50 80

 $T=60^\circ C$

Ligand	t (h)	Conv. (%)	% MVCP	% OT- 1,3,7	% OT- 1,3,6	% VCH + COD	% télomères
(1R,2S)-Ephos(a)	9	90	55	26	7	0	12
(1R,2S)-CyEphos	26	71	3	18	26	0	64
(1R,2S)-CpEphos	19	100	3	5	58	0	31
PCy ₃ (b)	-	58	0	52	48	0	-

(a) $T = 40^\circ C$ (b) Système : $NiCl_2(PCy_3)_2/NaBH_4/EtOH$, $T=70^\circ C$ [43]

Les résultats obtenus ont été décevants. En effet, seule la dimérisation linéaire est observée ainsi que la formation en grande quantité de télomères. Les groupements cyclohexyles et cyclopentyles étant très volumineux, ils empêchent la cyclodimérisation. Un résultat similaire a été obtenu avec le système $NiCl_2(PCy_3)_2-NaBH_4$ -alcool.

IV.1.4 - Conclusion

Les résultats obtenus lors de la cyclodimérisation du butadiène en MVCP avec un système du type $Ni(COD)_2/AMPP/alcool$ restent assez modestes. Vraisemblablement, les ligands aminophosphinephosphinites sont peu appropriés pour ce type de réaction et les résultats positifs obtenus avec les ligands Ephos ou ThreoNOOP sont sans doute imputables à la structure intrinsèque de ces coordinats.

IV.2 - Système $Ni(acac)_2/NaBH_4/L_2/EtOH$

IV.2.1 - Comparaison entre les systèmes Ni(0) et Ni(II)/Réducteur

Nous avons voulu comparer le système $Ni(acac)_2/NaBH_4$ avec celui où le nickel était introduit directement au degré d'oxydation zéro. Nous ne reportons dans

le tableau 12 que les résultats obtenus avec le nickel II.

Tableau 12 : Dimérisation du butadiène : influence du ligand

Système Ni(acac)₂/NaBH₄/L₂/EtOH/BD

1 0,4 1 80

T = 80°C

Ligand	t (h)	Conv. %	% MVCP	% OT- 1,3,7	% OT- 1,3,6	% télomères	% VCH + COD
(1R,2S)-Ephos	24	42	49	6	16	19	11
(1R,2S)-CpEphos	18	53	9	-	20	62	8
(1R,2S)-Méthylephos	20	17	60	7	19		11
(S)-ProNOP	48	58	60	13	12	12	3
(S)-CyProNOP	15	100	0	74	0	19	7
(S)-CpProNOP	15	100	4	70	0	18	8
(S)-ProNNP	21	95	2	1	1	96	0

Nous pouvons tout d'abord noter que ces réactions nécessitent une température plus élevée (80°C au lieu de 40-60°C) et que leur cinétique est beaucoup plus lente. Ceci provient du fait que le nickel doit d'abord soit être réduit au degré d'oxydation zéro, soit former un hydrure de nickel Ni^{II}-H.

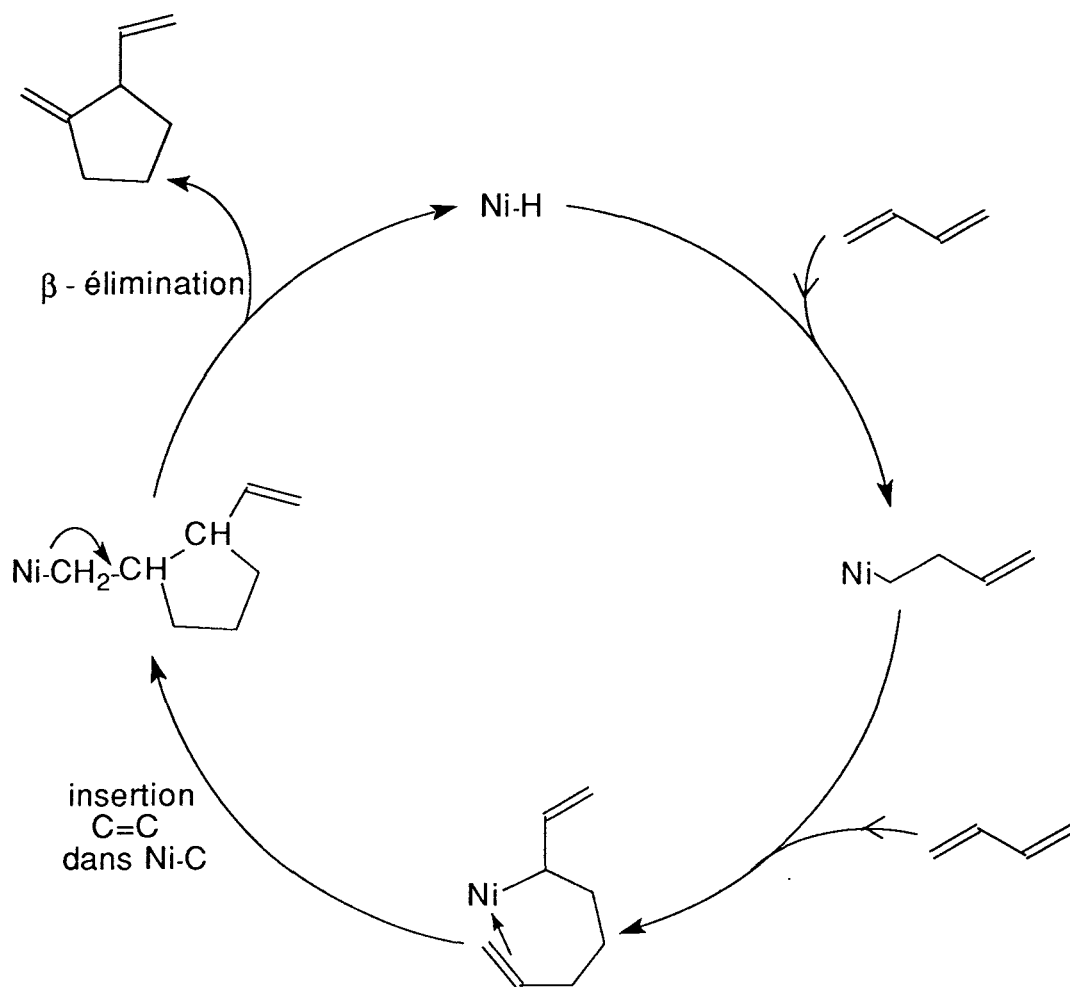
Par ailleurs, on obtient avec l'Ephos des résultats tout à fait similaires à ceux vus précédemment soit environ 50 % de MVCP.

De même si les phosphores portent des groupements alkyles, la cyclodimérisation n'a plus lieu et les octatriènes et les télomères dégénérés se forment de façon majoritaire.

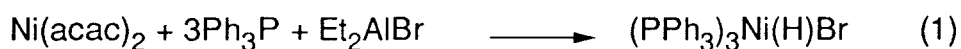
Dans le cas de la bis(aminophosphine) (S)-ProNNP, on obtient quasiment sélectivement des télomères en C₄. Ce résultat étant particulier, il sera traité ultérieurement.

Par contre la grande différence est que quelque soit le ligand arylé utilisé (Ephos, Méthylephos ou ProNOP), ce système permet d'obtenir majoritairement le MVCP même si les conversions sont faibles. Nous pouvons donc penser que dans ce cas, l'espèce catalytique intermédiaire est différente d'un Ni⁰. Nous envisageons donc

la formation d'un hydrure $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-H}$ qui selon le mécanisme suivant mènerait au MVCP préférentiellement :

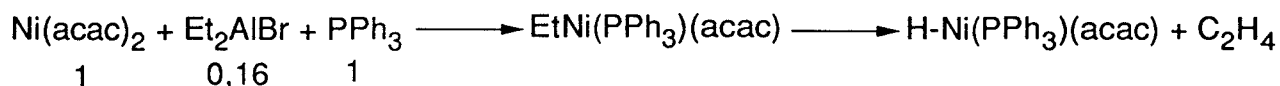


La formation d'un hydrure de nickel a ainsi été proposée par différents auteurs [102,103] à partir du nickel bis(acétylacétonate) et de bromure de diéthylaluminium. Il a été montré que le nickel bis(acétylacétonate) et l'alkylaluminium réagissaient ensemble avec formation d'un complexe σ -éthyl qui se décompose en une oléfine et un hydrure de nickel selon un mécanisme de β -H élimination. Suivant le rapport existant entre les réactifs, différents produits peuvent être obtenus :

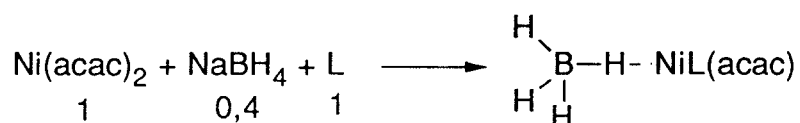


Pour orienter la réaction selon l'équation (1), la quantité de bromure de

diéthylaluminium doit être considérablement réduite et un rapport 1 : 1 : 0,16 entre les réactifs doit être utilisé [104].



Comparativement à ces observations, nous pouvons supposer qu'un hydrure de nickel se formerait lors de la réduction du nickel bis(acétylacétonate) par le tétraborohydrure de sodium dans nos conditions opératoires.



Ce complexe mène à un hydrure de nickel H-NiL(acac) par libération de BH₃. Des tentatives de mise en évidence par spectroscopie RMN ¹H d'un hydrure de nickel dans le mélange Ni(acac)₂/NaBH₄/L₂/EtOH ont été effectuées mais n'ont rien donné à cause d'une très mauvaise résolution des spectres.

Afin de voir l'effet de la quantité de réducteur sur les sélectivités, nous avons fait varier le rapport Ni / Réd.

IV.2.2 - Influence du rapport Réd/Ni

Nous avons étudié ce rapport dans le cas du système de base à savoir Ni(acac)₂/NaBH₄/ephos/EtOH/BD. Les résultats sont reportés dans le tableau 13.

Tableau 13 : Dimérisation du butadiène : influence du rapport réducteur/Ni
Système Ni(acac)₂/NaBH₄/(1R,2S)-Ephos/EtOH/BD, T = 80°C

			1	x	1	80	
x	t (h)	Conv. %	% MVCP	% OT- 1,3,7	% OT- 1,3,6	% télomères	% VCH + COD
0,25	24	-	56	25	9	3	7
0,4	24	42	49	6	16	19	11
1	17	100	7	41	24	30	2

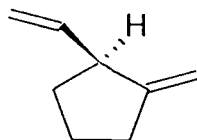
Nous voyons que si $\text{NaBH}_4/\text{Ni} = 1$, les dimères linéaires (octatriènes 1,3,6 et 1,3,7) sont obtenus de façon nettement majoritaire avec une vitesse de réaction beaucoup plus importante et une conversion meilleure. Dans ce cas, le nickel au degré d'oxydation (II) serait rapidement réduit en Ni(0), qui en présence du butadiène et de l'alcool qui joue le rôle d'un cocatalyseur mènerait préférentiellement aux dimères linéaires.

IV.2.3 - Conclusion

L'utilisation du système Ni(II)/Réducteur apparaît donc intéressante dans la mesure où les différents ligands aminophosphinephosphinites utilisés ont permis d'obtenir préférentiellement le MVCP. Cependant ces réactions restent lentes et nécessitent une température de 80°C.

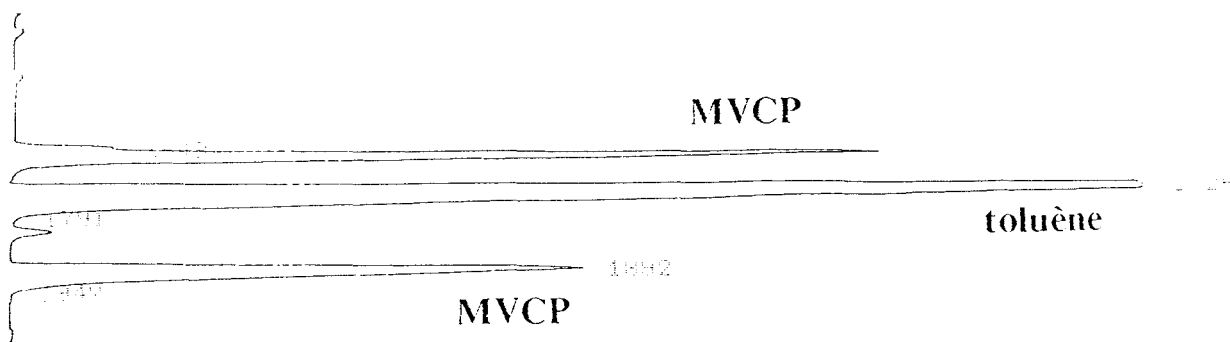
IV.3 - Du point de vue de l'asymétrie

Les ligands que nous utilisons comportant deux carbones asymétriques, nous pensions induire une asymétrie dans le 2-méthylènevinylcyclopentane.



Pour déterminer l'excès énantiomérique, nous avons utilisé une colonne chirale de chromatographie phase vapeur, la gamma-cyclodextrine trifluoroacétylée (30m * 25mm). Le chromatogramme ci-après montre l'efficacité de cette colonne vis-à-vis de cette séparation :

$P_{\text{N}_2} = 0,2 \text{ bar}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $T_{\text{inj}} = T_{\text{dét}} = 250^\circ\text{C}$



Les systèmes de référence ont d'abord été testés :

1) Ni(COD)₂/(1R,2S)-Ephos/CH₃OH/toluène

80 1 50

80 2 50

2) Ni(acac)₂/NaBH₄/(1R,2S)-Ephos/EtOH

1 0,4 1

Dans ces trois cas, l'excès énantiomérique mesuré s'est avéré nul. Nous avons alors testé le diastéréoisomère de la (1R,2S)-Ephos, à savoir la (1S,2S)- Ψ -Ephos qui avait permis d'obtenir un excès énantiomérique de 21% sur le vinylcyclohexène [69]. En effet, la présence de deux carbones asymétriques de même configuration améliorerait nettement l'énantiosélectivité sur le VCH. De même une valeur nulle a été obtenue.

L'obtention d'un composé racémique malgré l'utilisation de ligands chiraux peut s'expliquer par le très faible encombrement stérique du ligand autour du nickel. En effet lors de l'étape énantiosélective, le ligand se trouve être coordonné sur le nickel par une seule fonction phosphine du fait de la présence de l'alcool. La chaîne carbonée des deux butadiènes peut donc se placer de part et d'autre du nickel sans aucune gêne stérique, ce qui induit la formation d'un composé non chiral. Il est à noter que dans le cas du vinylcyclohexène, le ligand se trouve toujours coordonné par ses deux phosphores, favorisant ainsi la formation d'un énantiomère par rapport à l'autre.

De plus, les ligands aminophosphinephosphinites présentent leurs carbones asymétriques en β par rapport aux atomes de phosphore du fait de la présence de l'oxygène et de l'azote. Il faudrait sans doute rapprocher les carbones asymétriques du ligand du centre métallique et les encombrer au maximum pour espérer obtenir une asymétrie sur le MVCP.

L'utilisation de ligands plus encombrés au niveau des atomes de phosphore permettrait peut-être d'induire une énantiosélectivité sur le MVCP. Cependant la présence de ligands tels que la CyEphos ou la CpEphos sur le centre métallique a conduit à la formation de dimères linéaires. Il faudrait donc trouver un compromis au niveau de la structure du coordinaat afin qu'il soit suffisamment encombré pour donner une asymétrie sur le MVCP tout en évitant la formation majoritaire des octatriènes.

V - CONCLUSION

La synthèse sélective du MVCP avec des systèmes Ni(0)/AMPP s'avère être peu concluante car seuls certains ligands conduisent à ce cyclodimère. Le comportement particulier des coordinats (1R,2S)-Ephos et (2R,3R)-ThréoNOOP résulte probablement d'un optimum entre leur encombrement stérique, leur basicité et leur aptitude à favoriser l'insertion de la double liaison dans la liaison nickel-carbone.

Dans le cas d'un système Ni(II)/AMPP/NaBH₄, on obtient une sélectivité de 50 à 60% en MVCP lorsque les coordinats sont arylés. Un mécanisme passant par un hydrure de nickel peut être proposé pour expliquer ces résultats.

Avec la bis(aminophosphine) (S)-ProNNP, les télomères alcoxybutènes sont obtenus sélectivement. Ce résultat étant original, nous allons le traiter dans le chapitre suivant.

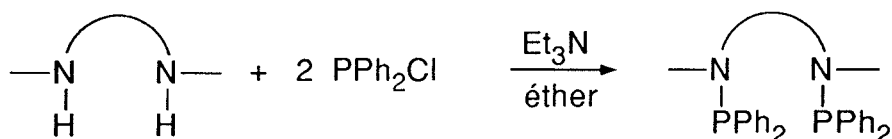
CHAPITRE IV

TELOMERISATION DU BUTADIENE AVEC DIFFERENTS NUCLEOPHILES

I - TELOMERISATION BUTADIENE-ETHANOL EN PRESENCE DE BIS(AMINOPHOSPHINES)

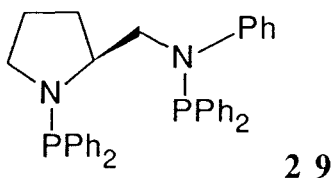
I.1 - Synthèse des ligands bis(aminophosphines)

Les ligands bis(aminophosphines) sont obtenus par phosphinylation des précurseurs diamines dans l'éther à température ambiante en présence de triéthylamine.



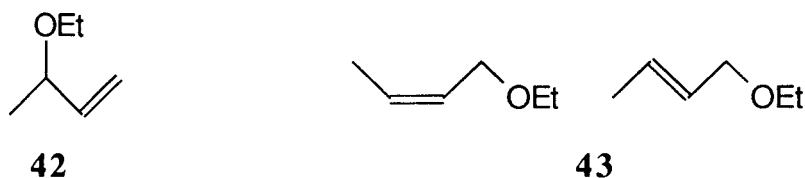
I.2 - Résultats expérimentaux

Le ligand bis(aminophosphine) (S)-ProNNP **29**, obtenu à partir de la (S)-(anilinométhyl)pyrrolidine a été testé en présence du système Ni(acac)₂-NaBH₄-butadiène dans l'éthanol : 1/1/80.



Le résultat obtenu étant tout à fait particulier, nous traitons cet aspect dans ce nouveau chapitre. En effet, ce coordinat a conduit avec une sélectivité de 94% à la formation des télomères C₄, à savoir le 3-éthoxybut-1-ène **42** et les *cis* et *trans*-1-éthoxybut-2-ène **43** correspondants à l'addition d'une molécule d'alcool sur une seule molécule de butadiène. Les 6% restants comprennent les OT-1,3,7 et les

éthoxyoctadiènes. Les proportions relatives de ces composés sont : **42** = 64%, **43** = 36%.



Le comportement de ce ligand est inattendu dans la mesure où une réaction similaire menée avec des AMPP ou des phosphines classiques mène à un mélange d'OT-1,3,7, de MVCP et de télomères C₄ dont les proportions varient en fonction du coordinat, mais toujours avec une majorité de dimères linéaires (cf chapitre précédent).

D'autre part, le produit branché possède un carbone asymétrique et l'utilisation d'un ligand chiral pourrait induire une asymétrie. Malheureusement, la détermination de l'excès énantiomérique de **42** n'a pu être faite vu les très faibles quantités obtenues en télomères.

Afin de voir si la présence des fonctions aminophosphines était en partie responsable de cette chimiosélectivité en éthoxybutènes, nous avons testé deux autres coordinats bis(aminophosphines), à savoir la (S)-Cy,Ph-ProNNP **44** et la N,N'-diméthyl-N,N'-diphénylphosphinoéthylènediamine **45**. Les résultats sont reportés dans le tableau 14, en même temps que celui obtenu avec une aminophosphine monodentate **46**. Nous rappelons aussi le résultat obtenu avec la (1R,2S)-Ephos.

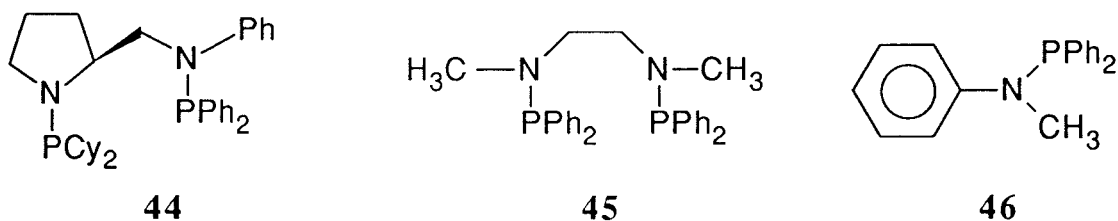


Tableau 14 : Télomérisation du butadièneSystème : Ni(acac)₂/NaBH₄/Ligand/BD : 1/1/1/80

T = 80°C

ligand	Solvant	Conv. (%)	t (h)	Télomères C ₄ (%)	Dimères linéaires (%)	Télomères C ₈ (%)
29	EtOH	95	18	94	2	4
29(a,e)	Toluène	100	48	28	59	10(b)
(1R,2S)-Ephos	EtOH	100	17	30	65	-(c)
44	EtOH	100	17	84	16	0
45	EtOH	95	18	92	3	5
46(d)	EtOH	100	18	-	98	2

(a) T = 100°C

(b) Les 3% restants sont du COD

(c) On obtient aussi 7% de MVCP et 2% de COD.

(d) L/Ni = 2

(e) On ajoute 1 équivalent d'éthanol par rapport au butadiène.

En solution éthanolique, avec les trois coordinats bidentates **29**, **44** et **45**, nous obtenons une très bonne sélectivité en télomères C₄. La présence des fonctions aminophosphines, comparativement aux aminophosphinephosphinites, apparaît donc importante pour la sélectivité de cette réaction.

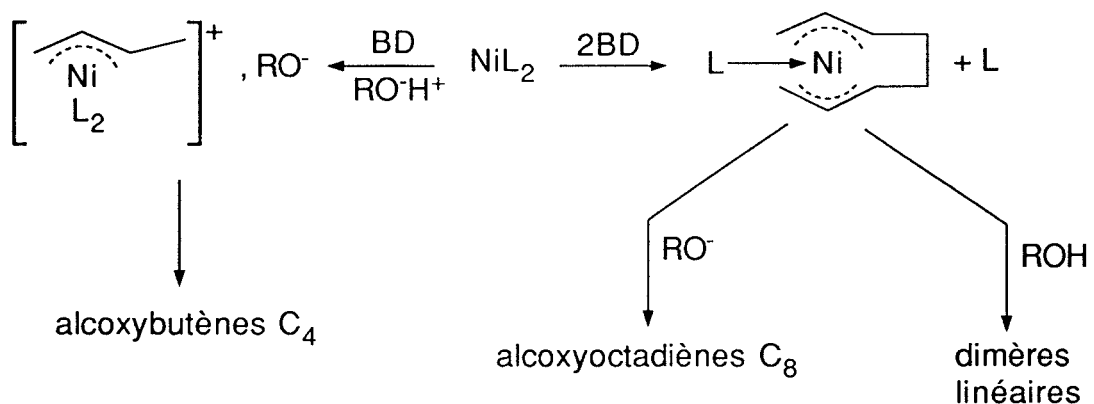
Par contre, dans le cas de l'aminophosphine **46** monodentate, malgré la présence de 2 équivalents de ce coordinat, les produits majoritaires sont les octa-1,3,7-triènes et les octa-1,3,6-triènes avec respectivement des sélectivités de 89% et 11%. Il faut remarquer qu'il n'y aucune trace de télomères C₄, bien que l'essai soit toujours effectué dans l'éthanol. Nous pouvons ainsi constater que la structure chélatante du coordinat joue aussi un rôle important au niveau de la chimiosélectivité de la réaction.

D'autre part, lorsque l'on travaille dans le toluène, la réaction est fortement ralentie et la sélectivité en télomères C₄ chute au profit des dimères linéaires (OT-1,3,6). La plus faible activité pourrait être due à une réduction beaucoup plus lente du nickel en solution toluénique par rapport à une solution éthanolique. Nous expliquerons dans le prochain paragraphe l'origine de la baisse de la sélectivité.

I.3 - Origine de la sélectivité observée en télomères C₄ avec les ligands bis(aminophosphines)

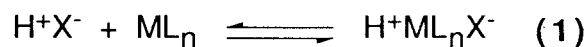
D'après Baker [57], la présence d'un excès d'alcool favorise la protonation du nickel et ainsi la forme $[\pi\text{-allylnickel-L}_2]^+$ qui mène aux télomères en C₄. Dans notre cas, les meilleures sélectivités en télomères C₄ sont effectivement obtenues en solution éthanolique.

Le cours de la réaction est en fait déterminé par la compétition entre la coordination du butadiène et celle de l'alcool comme le montre le schéma ci-après.



Dans le cas où l'alcool est présent en assez faible quantité, le butadiène se fixe prioritairement sur le nickel, ce qui conduit aux dimères ou aux télomères C₈. L'éthanol joue seulement le rôle du donneur de proton nécessaire à la formation des dimères linéaires [4].

Par contre, si l'alcool est présent en quantité importante, celui-ci peut bloquer un site de coordination du nickel sous la forme RO⁻ et donner son proton H⁺ au métal selon l'équilibre :



Le rôle de l'alcool apparaît ainsi clairement : plus celui-ci sera présent en quantité importante, plus l'équilibre (1) sera déplacé vers la droite.

La constante d'équilibre de la protonation d'un complexe organométallique dépend, outre de l'espèce protonée, du métal et de ses ligands associés. En ce qui concerne le métal, le nickel est aisément "protonable" [47]. D'autre part, il a été montré que la constante d'équilibre de la réaction (1) dans le cas du nickel augmentait avec la

basicité de la phosphine. Dans notre cas, le ligand possédant un caractère basique important du fait de la présence des deux fonctions aminophosphines et la réaction étant effectuée dans l'alcool, nous nous trouvons dans une situation où cet équilibre est déplacé favorablement vers la droite. La forme intermédiaire $[\text{NiL}_2(\pi\text{-allyl})]^+\text{,RO}^-$ est favorisée. Les télomères C_4 sont donc majoritaires.

Lorsque le toluène est utilisé comme solvant, l'équilibre (1) est faiblement déplacé vers la droite et la protonation du nickel se fait moins : la sélectivité en télomères C_4 chute donc au profit des dimères linéaires.

En présence de l'aminophosphine simple 46, la modification de la sélectivité en faveur des dimères linéaires indique que l'espèce intermédiaire est totalement sous la forme bis(π -allyl)nickel. On peut concevoir qu'un coordinat monodentate est plus facilement déplacé par le butadiène qu'un ligand bidentate chélatant. Dans ce cas, deux molécules de butadiène peuvent alors se coordonner au métal, favorisant ainsi les dimères linéaires.

I.4 - Conclusion

La formation des adduits en C_4 est favorisée par la présence de ligands bidentates bis(aminophosphines) et l'utilisation d'un solvant alcoolique.

L'obtention sélective de ces télomères C_4 étant originale, nous nous sommes intéressés à d'autres nucléophiles, en particulier le phénol et la morpholine.

II - TÉLOMÉRISATION BUTADIENE-PHÉNOL

II.1 - Rappels bibliographiques

Cette réaction a été étudiée par Weigert et Drinkard [49]. Les catalyseurs utilisés sont du type $\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3]_4$, où R est un groupement éthyle ou phényle. Les phénoxybutènes sont les produits principaux,

- en présence d'un excès de ligand,
- avec des ligands électrodonneurs,
- avec un rapport phénol/butadiène au moins égal à 1.

II.2 - Résultats expérimentaux

Deux essais avec deux bis(aminophosphines) différentes ont été menés. Les résultats sont reportés dans le tableau 15. Les conditions opératoires sont similaires à celles de Weigert.

Tableau 15 : Télomérisation butadiène-phénol

Système : Ni(acac)₂ / NaBH₄ / ligand / toluène / PhOH / BD
1 1 1 80 80
T = 80°C

ligand	t (h)	conv.(%)	C ₄ (%)	C ₈ (%)	dimères linéaires (%)
(S)-ProNNP	40	16	80	18	2
(S)-Cy,Ph- ProNNP	24	très faible	85	14	1

La faible activité observée dans cette réaction pourrait être due, comme nous l'avons supposé précédemment, à une réduction très lente du nickel dans le milieu réactionnel.

Par contre, nous avons formé majoritairement les télomères C₄ malgré le rapport PhOH/BD égal à 1. En présence d'éthanol dans les mêmes conditions, nous n'avons obtenu que 10% de C₄. Ce résultat est imputable à l'acidité plus importante du phénol (pKa = 10) comparativement à l'éthanol (pKa = 16). La protonation du nickel se fait donc plus facilement, ce qui se traduit par un accroissement de la sélectivité en télomères C₄.

L'ajout d'éthanol au milieu réactionnel afin d'activer la réaction contribue uniquement à la formation en grande quantité d'éthoxybutènes sans améliorer la sélectivité en phénoxybutènes déjà élevée (80-85%) .

III - TELOMERISATION BUTADIENE-MORPHOLINE

III.1 - Rappels bibliographiques

De nombreuses réactions de télomérisation du butadiène sur des catalyseurs de nickel ont été effectuées en présence d'amines, et plus particulièrement avec la morpholine. Trois facteurs se sont révélés importants pour l'obtention sélective des aminobutènes [57] :

- une augmentation du rapport L/Ni(II) jusque 3
- l'utilisation de l'éthanol comme solvant
- une faible concentration en butadiène

III.2 - Résultats

Nous avons testé notre système catalytique avec ce nucléophile. Les résultats sont reportés dans le tableau 16 ; les conditions opératoires utilisées sont comparables à celles de la littérature [54,59,60]. Les pourcentages des différents produits sont les sélectivités calculées par rapport au nombre de moles de butadiène introduit.

Tableau 16 : Télomérisation butadiène-morpholine

BD / Ni(acac)₂ / NaBH₄ / morpholine / (S)-ProNNP
 200 1 1 70 1
T = 80°C

Solvant	t (h)	Conv. du BD (%)	conv. de l'amine (%)	amino- -butènes (%)	éthoxy- -butènes (%)	dimères (%)	Téлом. C ₈ (%)
Toluène ^(a)	30	12	54	19	-	79 ^(b)	0
EtOH	18	90	100	35	57	1 ^(c)	7

(a) T = 100°C

(b) dimères = VCH (97%) et COD = (3%)

(c) dimère = COD

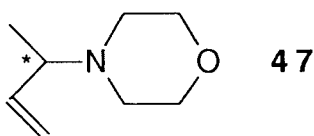
Comme précédemment pour la télomérisation avec l'éthanol, la catalyse est très peu active dans le toluène. On n'obtient en effet que 12% de conversion après 30 heures. Ceci est en accord avec la littérature qui préconise l'éthanol comme solvant.

Il faut remarquer l'excellent rapport VCH/COD obtenu dans ce cas. Nous verrons dans le chapitre suivant que l'utilisation de bis(aminophosphines) est, pour l'obtention sélective du VCH, particulièrement intéressante.

En présence d'éthanol, de nombreux produits sont obtenus :

- des télomères C₄ correspondants à l'addition de l'éthanol sur le butadiène.
- des télomères C₄ correspondants à l'addition de la morpholine sur le butadiène.
- des télomères C₈ correspondants à l'addition de deux molécules de butadiène sur l'alcool.
- Aucun télomère C₈ amine + 2 butadiènes n'a été observé, ce qui était déjà le cas en solution dans le toluène.

En solution éthanolique, on forme majoritairement les éthoxybutènes, ce qui est normal car l'alcool est en large excès. Il faut cependant noter que dans cette réaction la morpholine est totalement consommée et que l'on forme 97% de produit branché **47** parmi les télomères 1 butadiène + 1 amine.



Ce produit a pu être isolé par distillation du mélange réactionnel. Les deux énantiomères de ce composé ont été séparés sur une colonne chirale de type β -cyclodextrine, 25 m * 0,25 mm. Malheureusement, l'excès énantiomérique s'est encore avéré nul.

Ce composé est formé compétitivement avec les éthoxybutènes. L'attaque de la morpholine sur l'intermédiaire cationique $[\text{Ni}(\pi\text{-allyl})\text{L}_2]^+$ peut avoir lieu en raison du caractère nucléophile important des amines, malgré sa faible concentration par rapport à celle de l'éthanol. La morpholine est ainsi consommée entièrement.

III.3 - Conclusion

Contrairement au cas du phénol, on n'obtient en solution toluénique que des télomères C₄. Seulement, la réaction reste lente.

Pour être activée, cette réaction nécessite la présence de quantités importantes d'alcool permettant la protonation du nickel. Ceci implique la formation importante de télomères 1 butadiène + 1 alcool mais inhibe presque totalement la réaction de dimérisation du butadiène, augmentant ainsi la sélectivité en aminobutènes de la réaction.

IV - CONCLUSION

Le comportement du ligand (S)-ProNNP et des bis(aminophosphines) en réaction de télomérisation butadiène+alcool s'avère intéressant. En effet, on observe une sélectivité élevée de la réaction en faveur des télomères C₄ en milieu éthanolique. Cette sélectivité est en grande partie due au caractère bidentate des ligands et à leur caractère électrodonneur.

En présence de phénol, le rôle de la (S)-ProNNP s'accroît, le milieu fortement protique n'étant plus nécessaire pour la formation sélective des C₄.

Dans le cas de la morpholine, la sélectivité en aminobutènes a été améliorée en travaillant en milieu éthanolique au détriment de la formation des dimères du butadiène majoritaires en solution toluénique.

CHAPITRE V**CYCLODIMERISATION DU BUTADIENE
EN 4-VINYLCYCLOHEXENE****I - OBJECTIF**

La réaction de dimérisation du butadiène en présence de nickel (0) coordonné par un ou plusieurs ligands L conduit aux trois cyclodimères VCH, COD et DVCB. Les proportions relatives de ces composés varient en fonction de la nature de la phosphine, du rapport ligand/nickel et des conditions opératoires [17-20].

Comme le VCH est le seul cyclodimère asymétrique parmi ces produits, il était intéressant de synthétiser de nouveaux ligands permettant d'augmenter à la fois la chimiosélectivité et l'énantiosélectivité de ce cyclodimère afin d'obtenir une nouvelle voie de synthèse d'un synthon chiral par formation d'une liaison C-C à partir du butadiène. Nous rappelons dans le tableau 17 les meilleurs résultats de la littérature tant au niveau chimiosélectivité qu'au niveau énantiosélectivité.

Tableau 17 : Rappels bibliographiques sur la synthèse du VCH par cyclodimérisation du butadiène en présence de Ni(0)

Ligand	L/Ni	T(°C)	t(h)	conv(%)	VCH/COD	ee%(conf)	Ref
PPh ₃	1	80	3	100	0,4	-	17
PPh ₃	100	60	15	100	1,5	-	17
PCy ₃	1	80	3	100	1,0	-	4c
(2R,3R)-ThréoNOOP(a)	1	40	28	90	1,1	26(R)	69
(S)-IleuNOP(b)	1	40	22	90	5,9	15(S)	69

(a) (2R,3R)-ThréoNOOP : PPh₂NCH₃-CH(CH₂OPPh₂)-CH(CH₃)OPPh₂

(b) (S)-IleuNOP : PPh₂NCH₃-CH((S)-(C₂H₅)(CH₃)CH)-CH₂OPPh₂

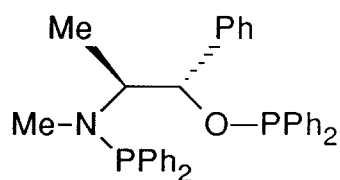
Ce tableau montre donc qu'un ligand basique favorise la formation du VCH (par comparaison entre PPh_3 et PCy_3). De même, si on augmente le rapport ligand/nickel de 1 à 100 dans le cas de PPh_3 , le rapport VCH/COD passe de 0,4 à 1,5. Avec des ligands chiraux, le meilleur excès énantiomérique obtenu à ce jour est égal à 26% avec la (2R,3R)-ThréoNOOP.

Afin d'améliorer la sélectivité en VCH, nous avons donc d'abord repris certaines manipulations déjà décrites au laboratoire avec des AMPP en augmentant le rapport L/Ni.

II - EFFET DU RAPPORT LIGAND AMPP/NICKEL EN CYCLO-DIMÉRISATION DU BUTADIENE

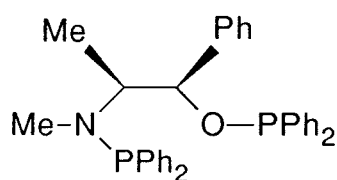
II.I - Résultats

Nous avons utilisé la (1S,2S)- Ψ -Ephos **48**, la (1R,2S)-Ephos **49** et la (S)-ProNOP **30** comme ligands, ceux-ci étant aisément accessibles par phosphorylation des aminoalcools.



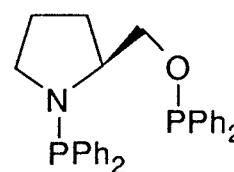
(1S,2S)- Ψ -Ephos

48



(1R,2S)-Ephos

49



(S)-ProNOP

30

Les résultats sont reportés dans le tableau 18 et sont comparés aux résultats d'Heimbach [17] avec la triphénylphosphine.

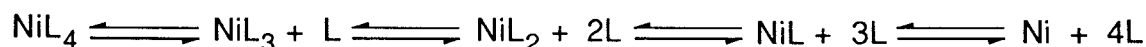
*Tableau 18 : Influence du rapport (L ou L₂)/Ni
Système Ni(COD)₂/(L ou L₂)/butadiène/toluène*

Ligand	L ou L ₂ /Ni	T(°C)	t(h)	conv(%)	VCH(%)	COD(%)	ee% (conf)
PPh ₃	2	60	15	100	37	63	-
PPh ₃	100	60	15	100	60	40	-
48	1	40	19	90	41	59	21(S)
48	2	80	70	100	99	1	3(R)
49	1	40	19	90	40	60	2(S)
49	2	80	72	50	99	1	2(R)
30	1	40	24	90	62	38	7(S)
30	2	70	66	26	94	6	nd

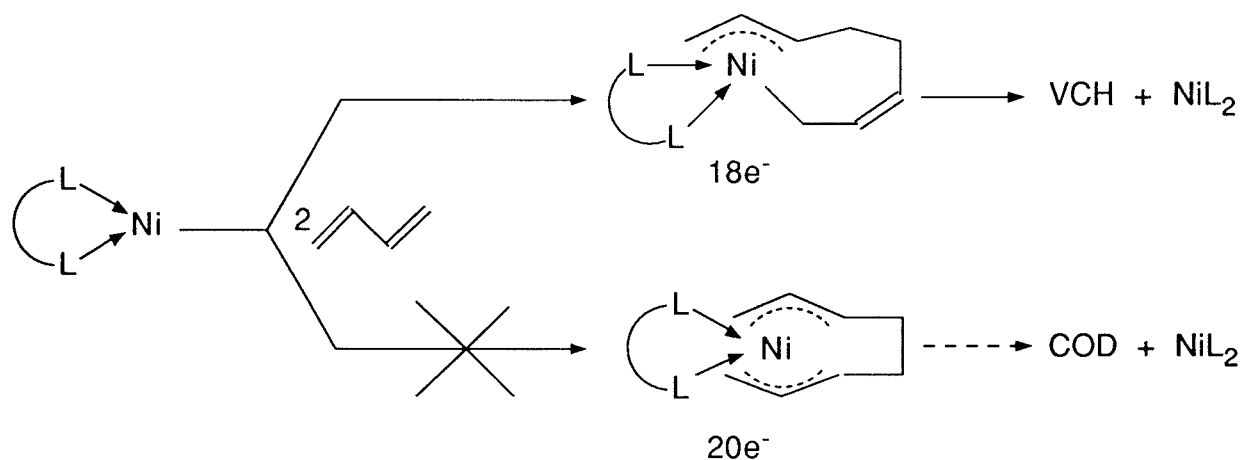
On remarque tout d'abord que des températures de réaction plus élevées ont été utilisées (70-80°C au lieu de 40°C lorsque le rapport L/Ni vaut 1). En effet dans le cas de deux équivalents de ligand par rapport au nickel, la réaction se trouve fortement ralentie et une activation thermique est nécessaire afin d'obtenir une conversion du butadiène raisonnable en un temps relativement court. Par exemple, avec le système catalytique Ni(COD)₂/(1S,2S)-Ψ-Ephos : 1/2 à 60°C, la conversion du butadiène après 72 heures n'est que de 4%. En augmentant la température à 80°C, la réaction se fait sans problème.

Il semble donc que quel que soit le ligand AMPP utilisé, une sélectivité en VCH proche de 100 pourrait être obtenue en prenant un rapport ligand/nickel égal à 2.

D'un point de vue expérimental, les tests sont effectués en mettant d'abord en présence le ligand L₂ et le Ni(COD)₂ de telle sorte que le complexe NiL₄ est formé initialement avant d'introduire le butadiène. Certains de ces complexes ont été caractérisés en RMN ³¹P (cf partie expérimentale). Lorsque le butadiène est ajouté et que le milieu réactionnel est chauffé, les coordinats sont déplacés par le diène modifiant ainsi les équilibres existants entre les différentes formes intermédiaires :



L'explication de la différence observée par rapport à un système où le ligand et le nickel sont introduits de façon équimolaire pourrait résider dans le fait qu'avec deux équivalents de ligand, la probabilité de former des espèces du type "NiL" ou "Ni" dans la solution se trouve diminuée. En effet les équilibres précédents sont déplacés dans le sens d'une coordination des deux équivalents de ligand. Les espèces catalytiques majoritaires sont donc les NiL₂, NiL₃ et NiL₄, ce qui explique à la fois la bonne chimiosélectivité en VCH en même temps que la faible activité de la réaction. En effet, le nickel étant fortement encombré par les coordinats, la réaction est lente. Par contre, les espèces NiL₂ forment avec le butadiène l'espèce intermédiaire NiL₂-σ,π-allylnickel qui mène au VCH. En effet, la règle de Tolman [89] interdisant la formation d'espèces à 20e⁻, la forme bis(π-allyl)nickel-L₂ ne peut être obtenue et le COD n'est donc pas formé.



Du point de vue de l'énantiosélectivité, les excès énantiomériques obtenus restent inférieurs à ceux de la littérature [69]. Dans le cas de la Ψ-(1S,2S)-Ephos, on observe une inversion de configuration sur le VCH en passant de 1 à 2 équivalents avec cependant un ee très faible dans le second cas. Nous n'avons pas à ce jour expliqué ces résultats. On peut cependant penser que des espèces intermédiaires différentes sont impliquées dans le cycle catalytique du fait des deux équivalents et de la température plus élevée.

Par contre la chimiosélectivité en VCH obtenue avec les systèmes Ni / **30**, **48**, **49** : 1 / 2 est tout à fait remarquable vu que celle-ci monte jusqu'à 99 % avec l'Ephos et la Ψ-Ephos, ce qui est le meilleur résultat obtenu à ce jour.

Avec ces ligands AMPP, il suffit donc de passer d'un rapport L_2/Ni de 1 à 2 ie P/Ni de 2 à 4 pour obtenir une sélectivité élevée en VCH. La structure bidentate des AMPP joue probablement un rôle important comme le reportent Buono et Cros [61].

Il était donc intéressant de savoir si ce résultat était lié aussi au fait que les AMPP possèdent des fonctions aminophosphine et phosphinite. Nous avons donc effectué des tests catalytiques avec des ligands bidentates classiques, à savoir la diphenylphosphinobutane **50** (Dppb) dont les résultats sont reportés dans le tableau 19 en même temps que celui obtenu par Richter [67] avec la Diop ([(2,2-diméthyl-1,3-dioxolane-4,5-diyl)bis(méthylène)]bis(diphénylphosphine)) **51**.

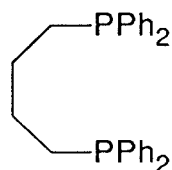
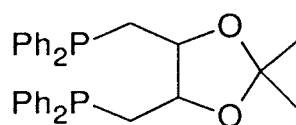
**50****51**

Tableau 19 : Cyclodimérisation du butadiène : utilisation de diphosphines du type "C-PPh₂" en présence de Ni(COD)₂



Ligand	L/Ni	T(°C)	t (h)	conv(%)	VCH (%)	COD (%)	ee%(conf)
51(a)	1	-	-	-	17	83	2,7(?)
50(b)	1	70	96	100	5	34	-
50(b)	2	70	96	100	15	42	-

(a) Résultat de Richter ; réaction très lente

(b) Le produit majoritaire est le 1,5,9-CDT avec respectivement une sélectivité de 61 et de 43%.

Nous voyons donc qu'avec des diphosphines classiques, possédant des groupements C-PPh₂, de faibles sélectivités en VCH sont obtenues. En effet, avec la Dppb, le produit majoritaire est le cyclododéca-1,5,9-triène quel que soit le rapport L_2/Ni utilisé. De même avec la Diop, une sélectivité inférieure à 20% est obtenue.

Ces résultats sont difficiles à comprendre puisque a priori, la présence de coordinats bidentates favoriserait la formation du complexe NiL_2 , et donc celle de la forme σ,π -allylnickel- L_2 qui mène préférentiellement au VCH. La présence en quantité importante de CDT avec la Dppb, même avec deux équivalents de ligand, nous incite

à penser que ce type de ligand est faiblement coordonné sur le nickel et facilement déplacé par le butadiène aux températures réactionnelles choisies.

Il apparaît ainsi que les hétéroatomes en α des phosphores jouent un rôle essentiel dans la cyclodimérisation du butadiène en VCH.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II (Ligands), les atomes d'oxygène et d'azote peuvent augmenter la densité électronique des phosphores grâce à leurs doublets non liants, malgré leur électronégativité plus grande que celle du carbone. Ceci contribue à augmenter le caractère électrodonneur du ligand. La forme bis(π -allyl)nickel se trouve alors défavorisée au profit de l'intermédiaire σ, π -allylnickel.

II.2 - Conclusion

Les résultats précédents nous montrent que :

- la présence d'atomes électrodonneurs en α des phosphores favorise la forme σ, π -allylnickel qui mène au VCH.

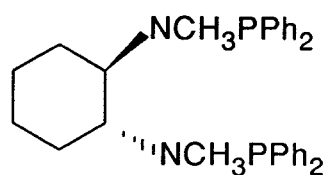
- les ligands bidentates de type AMPP seraient plus appropriés que les ligands monodentates pour la synthèse sélective du VCH.

Au vu de ces données, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux ligands bidentates chiraux qui seraient plus électrodonneurs que les AMPP. Ils permettraient ainsi d'augmenter la chimiosélectivité en VCH tout en gardant un rapport L_2/Ni de 1.

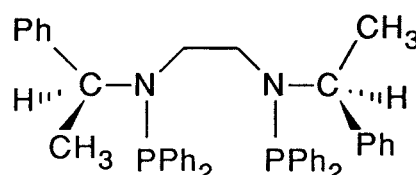
III - NOUVEAUX LIGANDS ACTIFS EN CYCLODIMÉRISEMENT DU BUTADIÈNE : LES BIS(AMP)

III.1 - Choix du ligand

Parmi les ligands bidentates chiraux possédant des hétéroatomes en α des phosphores, on trouve les ligands bis(aminophosphines), qui ont été beaucoup utilisés en hydrogénation asymétrique d'acides α -acylaminoacryliques. Aussi, nous avons synthétisé les coordinats bis-1,2-N,N'-(diphénylphosphino)-N,N'-(diméthyl)aminocyclohexane **26** et N,N'-bis((S)-méthylbenzyl)-N,N'-(diphénylphosphino)éthylènediamine **25** afin de les tester en catalyse.

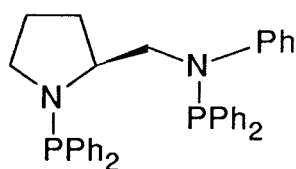


26

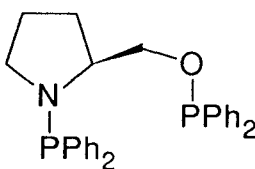


25

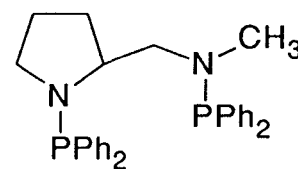
Plus récemment, le laboratoire a synthétisé une nouvelle bis(aminophosphine), la (S)-ProNNP **29** à partir de la (S)-anilinométhylpyrrolidine. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, ce ligand possède un squelette carboné similaire à la (S)-ProNOP **30** et son utilisation en catalyse était donc particulièrement intéressante pour comparer l'effet de la fonction aminophosphine par rapport à la fonction phosphinite.



29



30



52

Un quatrième ligand **52** proche de la (S)-ProNNP a aussi été synthétisé en remplaçant le phényle de l'azote de la chaîne linéaire par un groupement méthyle. Celui-ci a été obtenu uniquement sous sa forme racémique.

Ces quatre coordinats ont donc été testés en cyclodimérisation asymétrique du butadiène avec le système Ni(COD)₂/L₂ dans le toluène.

III.2 - Tests catalytiques

Les résultats obtenus en cyclodimérisation du butadiène sont reportés dans le tableau 20.

Tableau 20 : Cyclodimérisation du butadiène dans le toluène
 Système Ni(COD)₂/L₂*/butadiène : 1/1/80
 T=60°C

ligand	t(h)	conv(%)	VCH(%)	COD(%)	autres(%)	ee(%) ^(a)
26	17	100	40	50	10 ^(b)	2
25	16	100	25	60	35 ^(c)	nd ^(d)
29	24	90	91	9	0	10
52	22	100	41	47	12 ^(c)	-

(a) la configuration (S) du VCH est toujours obtenue.

(b) dimère = 1,2-divinylcyclobutane

(c) trimère = 1,5,9-cyclododécatriène

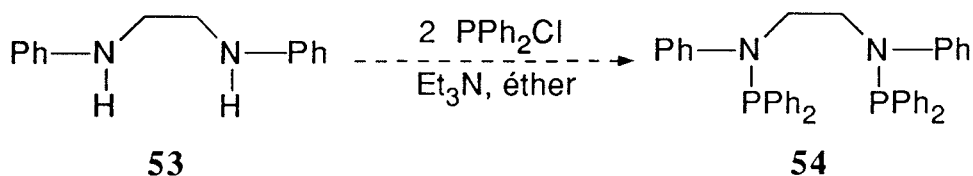
(d) nd = non déterminé

Ce tableau nous montre que le ligand **29** (S)-ProNNP a un comportement totalement différent des deux autres bis(aminophosphines). Ces dernières mènent en effet préférentiellement au COD tandis que la (S)-ProNNP conduit majoritairement au VCH. Vu le caractère électrodonneur de ces 4 coordinats dû à la présence des deux azotes, nous nous attendions à un comportement similaire des ligands dans le sens d'une augmentation de la sélectivité en VCH au détriment du COD. De plus, la présence du méthyle sur le ligand **52** à la place du phényle de la (S)-ProNNP devait renforcer la basicité du ligand. Les résultats expérimentaux allant à l'encontre de ceux espérés, ce n'est plus au niveau électronique mais au niveau stérique des ligands que nous nous sommes intéressés.

En effet, le fait de former préférentiellement le COD à la place du VCH pour les ligands **25**, **26** et **52** nous montre que l'équilibre entre les complexes intermédiaires η^1, η^3 et η^3, η^3 -allylnickel est déplacé vers la forme bis(π -allyl)nickel, de telle sorte que le ligand ne se trouve coordonné au nickel que par une seule liaison (selon la règle de Tolman des 18e⁻). Ceci indique que le métallacycle entre le ligand L₂ et le nickel est défavorisé avec ces coordinats.

A l'aide de modèles moléculaires, il a été possible de construire les métallacycles pour ces différents ligands. Nous avons constaté que la présence du phényle sur l'azote de la chaîne linéaire le contraint à prendre une structure plan. En

effet, la paire libre d'électrons de l'azote est délocalisée sur le noyau aromatique. Cette différence conformationnelle pourrait peut-être jouer un rôle dans la stabilité du métallacycle NiL_2 . Nous avons donc essayé de synthétiser d'autres bis(aminophosphines) possédant une amine aromatique. Peu de diamines de ce type sont commerciales. Nous avons cependant trouvé la dianilinoéthane **53** possédant deux amines aromatiques.



Malheureusement, il n'a jamais été possible d'obtenir le ligand **54** dérivant de ce précurseur car la chlorodiphénylphosphine ne réagit que très peu vis-à-vis de ce précurseur. L'utilisation de butyllithium pour déprotoner les azotes s'est aussi révélée infructueuse.

Ainsi, il n'a pas été possible d'obtenir jusqu'à présent une autre bis(aminophosphine) aromatique. Il est donc difficile de conclure quant à l'effet bénéfique de la fonction "N--Ph" pour l'obtention sélective du VCH.

Cependant, la (S)-ProNNP donnant un résultat tout à fait exceptionnel du point de vue de la sélectivité en VCH, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à ce ligand et avons étudié différents paramètres de cette catalyse, à savoir la température, le rapport P/Ni et l'influence des groupements portés par les phosphores.

III.3 - Influence de la température

Le système "classique" $Ni(\text{COD})_2/(\text{S})\text{-ProNNP}$ /butadiène dans le toluène a été utilisé. Les résultats sont reportés dans le tableau 21.

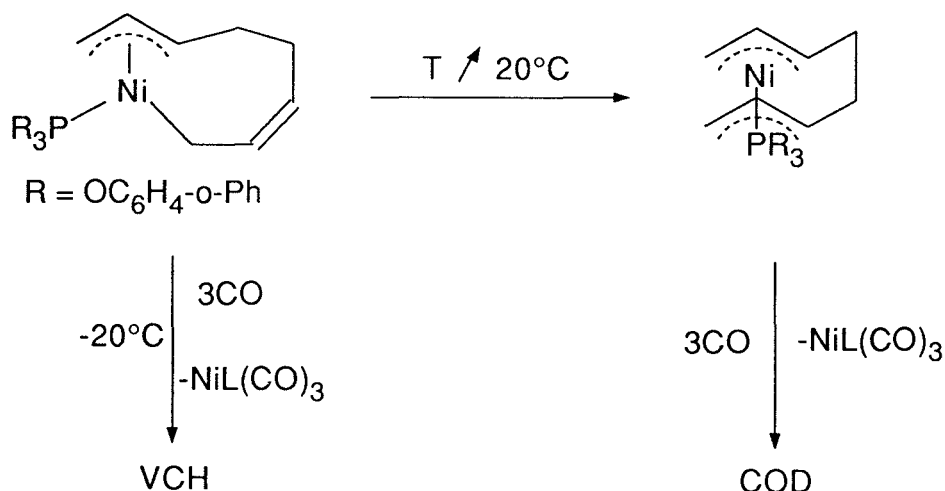
Tableau 21 : Influence de la température en cyclodimérisation du butadiène avec le système $Ni(COD)_2/(S)$ -ProNNP/butadiène : 1/1/80

T(°C)	t(h)	Conv(%)	VCH(%)	COD(%)	ee(%) ^(a)
40	72	95	97	3	7
60	24	90	91	9	10
80	17	100	80	20	6

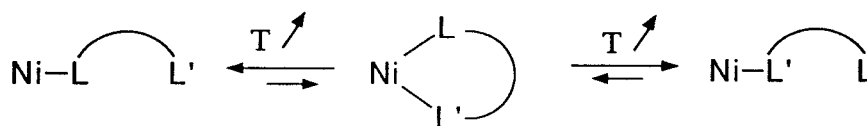
(a) La configuration (S) du VCH est toujours obtenue.

Nous constatons qu'une augmentation de la température accroît nettement la vitesse de la réaction. Par contre, une diminution de la sélectivité est aussi observée.

L'effet de la température sur les intermédiaires réactionnels supposés a été montré par Wilke [5] dans les réactions avec le complexe $Ni-(\eta^1, \eta^3)\text{-C}_8\text{-P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Ph})_3$ en présence de CO. Ainsi, ce complexe donne à -20°C uniquement du VCH tandis qu'une augmentation de la température à 20°C conduit à l'arrangement η^1, η^3 -allylnickel- $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Ph})_3$ qui donne du COD.



Dans notre cas, malgré le caractère bidentate du ligand, un effet similaire d'isomérisation du η^1, η^3 en η^3, η^3 peut être envisagé. De plus, une augmentation de la température déstabilise sans doute les complexes NiL_2 selon l'équation :



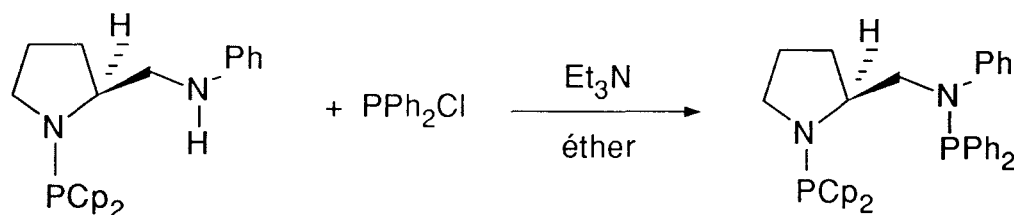
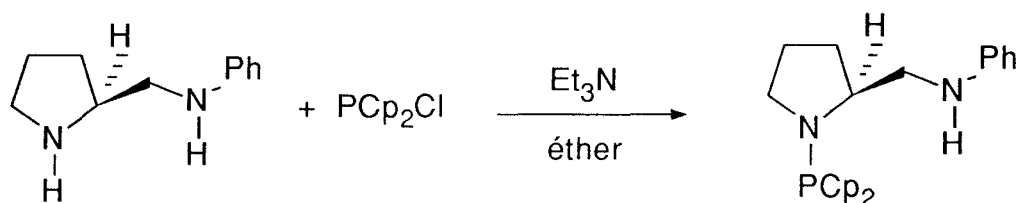
Par contre, le pouvoir rotatoire varie très peu voire pas du tout vu l'erreur de mesure sur l'excès énantiomérique. On peut donc penser que quelle que soit la température, l'espèce intermédiaire qui donne le VCH chiral serait la même.

III.4 - Modification des groupements portés par les phosphores

Afin d'augmenter la basicité du ligand (S)-ProNNP, nous avons synthétisé un ligand similaire possédant des groupements alkyles sur le phosphore porté par l'azote appartenant au cycle. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre II, le passage d'un groupement phényle à un cyclopentyle accentue le caractère électrodonneur du ligand. Dans ce cas, l'azote de la chaîne linéaire ne possède plus une géométrie plan et il est donc difficile de prévoir le résultat.

III.4.1 - Synthèse du ligand

La synthèse de la (S)-Cp,Ph-ProNNP **55** se fait en deux étapes décrites ci-dessous. L'amine linéaire étant conjuguée au phényle, elle ne peut réagir face à la chlorodicyclopentylphosphine ; la première étape est donc sélective.



55

III.4.2 - Résultats

Le système utilisé est toujours Ni(COD)₂/L₂/butadiène dans le toluène à 60°C. Avec le ligand Cp,Ph-ProNNP, les dimères linéaires sont obtenus majoritairement :

$$1,3,6\text{-OT} = 53,7\%$$

$$\text{COD} = 22,7\%$$

$$\text{VCH} = 23,5\%$$

$$t = 18\text{h, Conv.} = 15\%$$

La formation des dimères linéaires est certainement due à la présence d'un peu de (S)-Cp,Ph-ProNPNH dans le ligand. Comme l'a montré Denis [28], les ligands aminophosphinites induisent très rapidement la formation des dimères linéaires grâce au NH qui joue le rôle de donneur de proton.

Cependant, il faut remarquer que la conversion est très faible. La vitesse très lente de cette réaction peut s'expliquer par l'encombrement stérique important autour du nickel dû à la présence des groupements cyclopentyles qui gênent l'approche du butadiène ralentissant ainsi la réaction. D'autre part, le rapport VCH/COD n'est pas très intéressant, malgré la présence des cyclopentyles qui renforce la basicité globale du coordinat. Ceci proviendrait peut-être du fait que l'azote de la chaîne linéaire n'est plus plan.

III.5 - Influence du rapport P/Ni

Un rapport L₂/Ni de 2 lorsque le ligand était une AMPP ayant nettement amélioré la sélectivité en VCH, nous avons fait varier le rapport P/Ni dans le cas des bis(aminophosphines) et d'aminophosphines. Les résultats sont présentés dans le tableau 22.

Tableau 22 : Variation du rapport P/NiSystème Ni(COD)₂/ligand/ butadiène : 1/(1 ou 2)/80

Ligand	P/Ni	T(°C)	t(h)	conv(%)	VCH(%)	COD(%)	ee%(conf)
(S)-ProNNP	2	60	24	90	90	10	10(S)
(S)-ProNNP	4	70	24	60	98	2	10(S)
PPh ₂ NMe ₂	2	60	2	100	29	71	-
PPh ₂ NMePh	2	60	3	100	13	87	-

Une augmentation du rapport L₂/Ni à une valeur supérieure à 2 ralentit fortement la réaction, voire l'annihile. Aussi, aucun test de ce type n'est mentionné dans le tableau 22.

Dans le cas de ligands monodentates, le COD est le produit principal de la réaction, ce qui montre encore l'effet bénéfique de la structure chélatante pour l'obtention sélective du VCH.

Comme les résultats précédents avec les AMPP le laissaient supposer, un rapport (S)-ProNNP/Ni de 2 a de nouveau permis d'obtenir le VCH de façon très sélective avec toujours une vitesse de réaction plus lente que celle avec un rapport 1. Ainsi, de la même façon qu'avec les ligands AMPP, l'augmentation du rapport L₂/Ni de 1 à 2 permet de favoriser les espèces intermédiaires du type NiL₂, NiL₃ et NiL₄, ce qui conduit à la formation sélective du VCH, malgré une vitesse assez faible de la réaction.

Ce phénomène est accentué par la présence des hétéroatomes en α des phosphores qui permettent une coordination facile des ligands, puisque, comme nous l'avons vu précédemment, les diphosphines classiques portant des groupements "C-PPh₂" ne permettent pas de former le VCH sélectivement.

Quant à l'excès énantiomérique, celui ne varie pas avec le rapport L₂/Ni mais reste toujours faible.

IV - DU POINT DE VUE DE L'ASYMETRIE

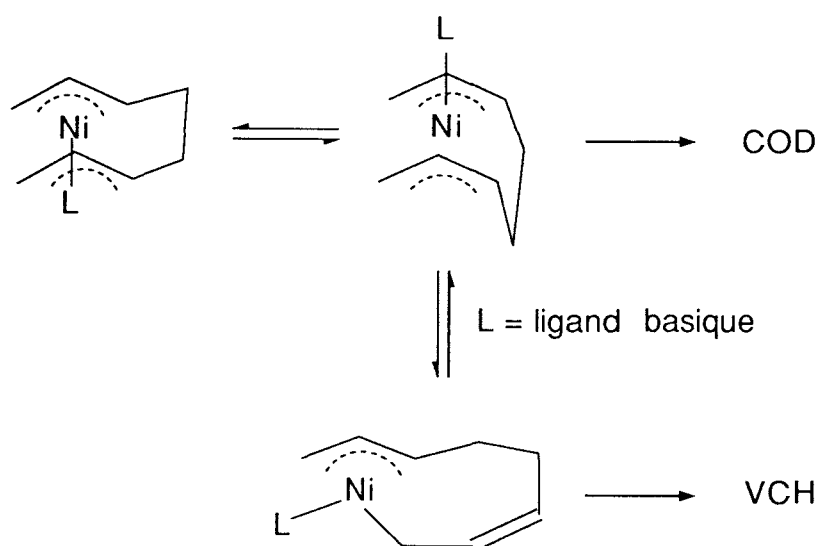
Quel que soit le ligand utilisé, nous avons toujours obtenu un très faible excès énantiomérique sur le VCH, le maximum étant de 10% avec la (S)-ProNNP.

Le mécanisme de l'induction asymétrique sur le VCH n'a été que peu étudié et reste l'objet de spéculations. Nous allons essayer de donner une interprétation de certains des résultats à l'aide de modèles moléculaires et de calculs d'énergie des complexes intermédiaires supposés.

IV.1 - Rappel sur le mécanisme

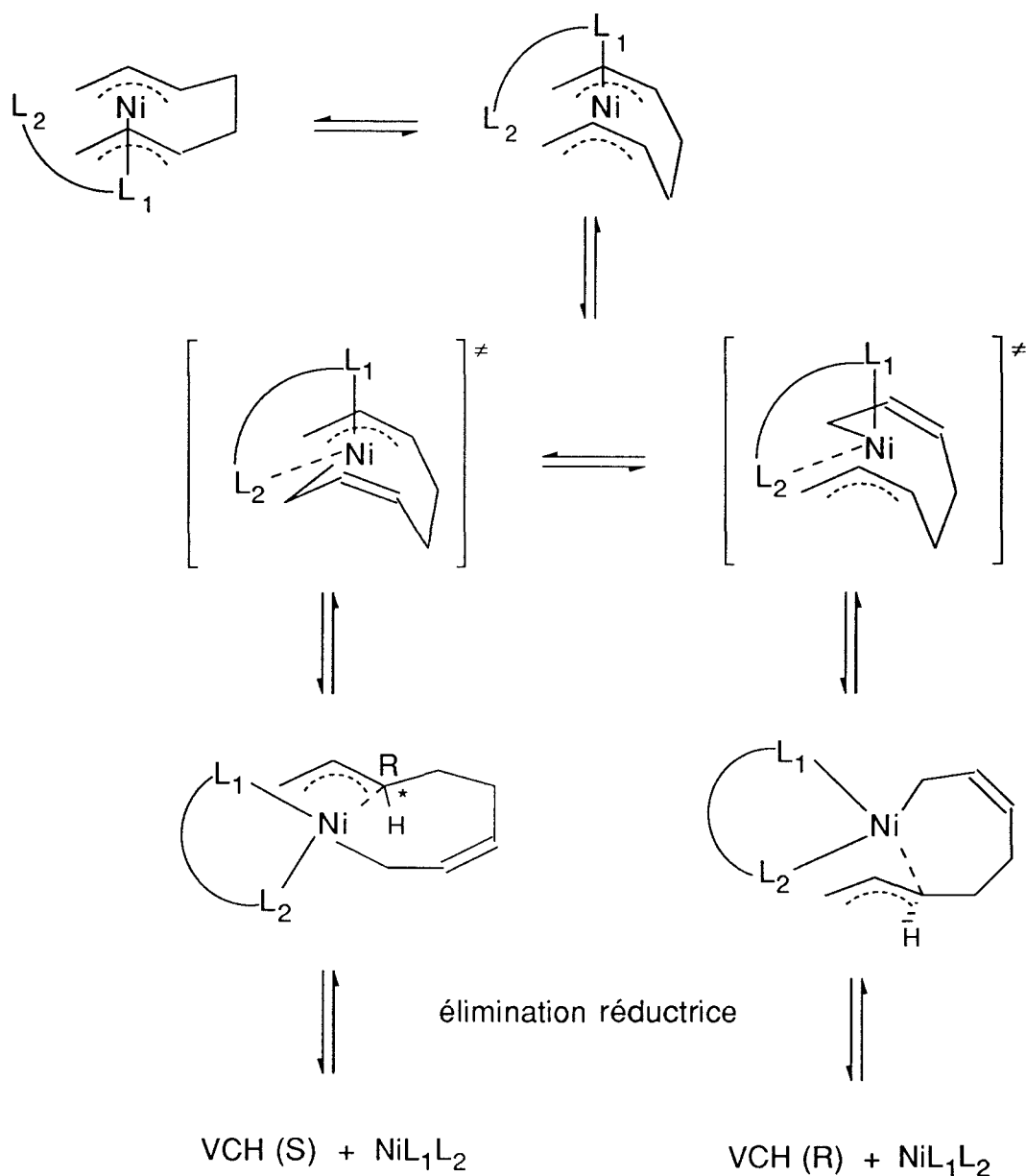
La cyclodimérisation du butadiène avec un système Ni/L : 1/1 se fait en plusieurs étapes : le couplage oxydant de deux molécules de butadiène sur l'atome de nickel donne lieu à un intermédiaire bis(π -allyl)-C₈-nickel-ligand dont l'évolution est influencée par les conditions opératoires de la réaction. Les intermédiaires proposés ont par ailleurs été isolés et caractérisés [22] et leur structure n'est plus remise en cause.

Avec un ligand monodentate basique, la formation préférentielle de VCH s'explique par l'isomérisation de l'espèce bis(π -allyl)-C₈-nickel formée initialement en l'espèce σ,π -allyl-C₈-nickel. (cf mécanisme détaillé page)

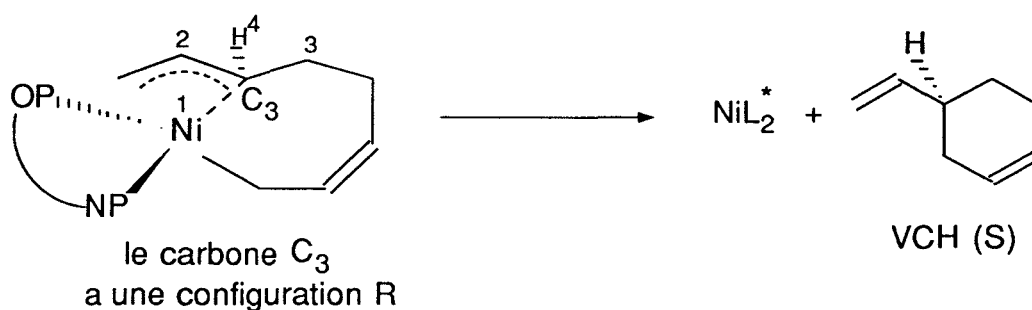


IV.2 - Mécanisme proposé dans le cas de ligands bidentates chiraux

Dans le cas d'un coordinat asymétrique bidentate, aucune espèce intermédiaire n'a été isolée, mais le mécanisme suivant peut être proposé par analogie au précédent :



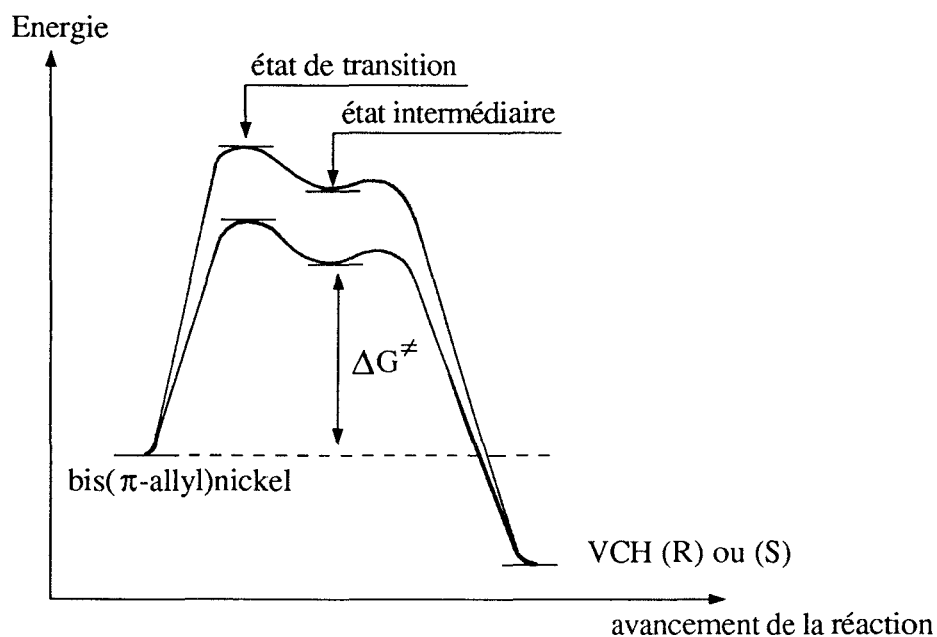
Le passage de la forme bis(π -allyl)nickel à la forme σ,π -allylnickel (via l'état de transition) est l'étape décisive au niveau de l'énantiosélectivité puisque c'est celle-ci qui est responsable de la formation du carbone asymétrique sur le VCH formé après élimination réductrice. En effet, le carbone 3 de l'allyle de cet intermédiaire possède déjà une configuration R ou S qui va déterminer la configuration du VCH.



On remarque qu'un carbone R sur le groupement allyle conduit à du VCH de configuration S et vice versa. Aussi, on notera C₃(S) le carbone C₃ de configuration R de l'allyle qui mène à l'énantiomère S du VCH.

On a considéré que l'induction asymétrique était gouvernée par la stabilité thermodynamique relative des espèces intermédiaires NiL₂-σ,π-allylnickel.

Le mécanisme proposé précédemment nous permet de dessiner le profil réactionnel suivant :



Le maximum d'énergie correspond au passage du système par l'état de transition. Ce dernier évolue vers l'espèce intermédiaire NiL₂-σ,π-allylnickel par décoordination de la double liaison de la chaîne C₈. Le mécanisme de décoordination étant le même pour les deux intermédiaires supposés, la différence d'énergie entre ces derniers et leurs états de transition respectifs peut donc être considérée comme

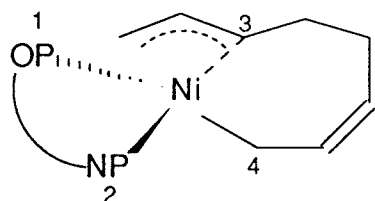
identique. Cette hypothèse nous permet de relier la stabilité thermodynamique de l'espèce intermédiaire à sa cinétique de formation. La constante de vitesse de la formation de l'état intermédiaire peut être calculée par la relation d'Arrhénius :

$$k = A \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$$

Plus l'énergie d'activation ΔG^\ddagger sera faible, plus l'état intermédiaire de plus faible énergie sera cinétiquement favorisé.

Si l'on suppose que les formes σ, π -allyl- C_8 -nickel ont la même cinétique d'évolution (i.e. les constantes de vitesse de l'élimination réductrice sont identiques), il est possible de prévoir la configuration du VCH. En effet, ce sera l'intermédiaire de plus basse énergie qui sera cinétiquement le plus favorisé et qui conduira ainsi à l'énantiomère majoritaire.

Cependant, dans notre cas, les états intermédiaires possèdent chacun deux configurations différentes. En effet, en considérant le groupement allyle comme un seul substituant sur le nickel, le nickel est assimilable à un centre chiral possédant 4 substituants différents. Il aura ainsi une configuration pseudo-S ou pseudo-R que l'on notera respectivement Ni(S) ou Ni(R).

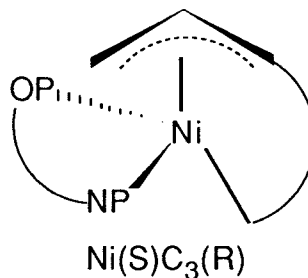
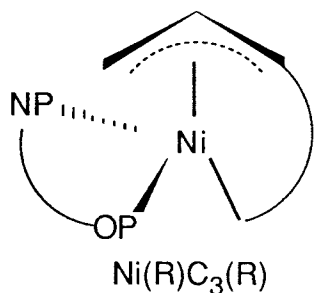


Le nickel possède ainsi une configuration (pseudo-S).

Le complexe $NiL_2(\sigma, \pi$ -allylnickel) possède donc, pour un ligand de configuration donnée, $2^2=4$ diastéréoisomères correspondants à :

- 1) Ni(R)C₃(R)
- 2) Ni(R)C₃(S)
- 3) Ni(S)C₃(R)
- 4) Ni(S)C₃(S)

Ceux-ci peuvent être schématiquement représentés par :





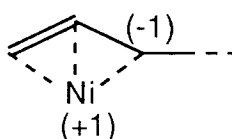
Ces quatre diastéréoisomères possèdent donc chacun une énergie différente et on peut concevoir que la configuration privilégiée du VCH dépendra des deux énergies des diastéréoisomères qui mènent soit au R soit au S.

IV.3 - Calculs des énergies des états intermédiaires proposés

A l'aide du programme de modélisation moléculaire CAChe (cf annexe), il a été possible de déterminer les conformations les plus stables de chacun des diastéréoisomères et de calculer leurs énergies respectives.

Les calculs effectués à l'aide du programme ont été faits en prenant pour la représentation des espèces intermédiaires les caractères suivants :

- L'atome de nickel a une géométrie tétraédrique, ce qui permet de rendre compte de son caractère pseudo R ou pseudo S.
- Le groupement allyle est représenté par trois carbones liés faiblement au nickel avec une charge (-1) sur le carbone C₃.



- Le nickel possède donc formellement une charge (+I), qui permet pour le calcul d'avoir une espèce intermédiaire non chargée.

Il est sûr que ces hypothèses influent sur les valeurs d'énergie obtenues mais nous nous intéressons uniquement aux valeurs relatives, afin d'estimer quelle sont les espèces intermédiaires les plus stables. Le tableau 23 donne les valeurs obtenues pour les intermédiaires :

- σ, π -allyl-C₈-nickel-[(1R,2S)-Ephos]
- σ, π -allyl-C₈-nickel-[(1S,2S)- Ψ -Ephos]
- σ, π -allyl-C₈-nickel-[(2S,3S)-IleuNOP]

Le cas de la (2R,3R)-ThréoNOOP n'a pas été traité dans la mesure où ce coordinat est tridentate et que l'on ne connaît pas quels phosphores sont coordonnés sur le nickel.

Tableau 23 : Valeurs des énergies des états intermédiaires supposés menant au VCH chiral

Ligand	Configuration	Energie (Kcal/mol)
(1R,2S)- Ephos	Ni(R)C ₃ (R)	25,86
	Ni(S)C ₃ (R)	29,58
	Ni(R)C ₃ (S)	19,08
	Ni(S)C ₃ (S)	24,72
(1S,2S)- Ψ-Ephos	Ni(R)C ₃ (R)	24,76
	Ni(S)C ₃ (R)	22,53
	Ni(R)C ₃ (S)	13,08
	Ni(S)C ₃ (S)	20,43
(2S,3S)- IleuNOP	Ni(R)C ₃ (R)	42,34
	Ni(S)C ₃ (R)	39,47
	Ni(R)C ₃ (S)	37,37
	Ni(S)C ₃ (S)	35,82

Dans le cas de la (1S,2S)-Ψ-Ephos, les deux énergies les plus basses correspondent aux deux diastéréoisomères Ni(R)C₃(S) et Ni(S)C₃(S). Avec les hypothèses effectuées, l'énantiomère majoritaire est obtenu à partir de ces intermédiaires et doit donc avoir la configuration S. C'est bien ce que nous observons expérimentalement avec un excès énantiomérique de 20,8%.

Avec la (1R,2S)-Ephos, les calculs nous donnent comme intermédiaires de plus basse énergie ceux qui conduisent au VCH de configuration S. Expérimentalement, on obtient cette configuration, mais l'excès énantiomérique reste très faible (1,8%).

De la même façon, la configuration prévue avec le ligand (2S,3S)-IleuNOP correspond à celle observée expérimentalement, à savoir (S).

Nous voyons donc que les hypothèses choisies permettent de prévoir la configuration sur le VCH d'un point de vue qualitatif.

D'un point de vue quantitatif, il est difficile de relier les résultats obtenus à un calcul de l'excès énantiomérique. Il faut en effet rappeler qu'une valeur de ΔG^\ddagger égale à 3Kcal/mol suffit à obtenir 99% d'ee.

V - CONCLUSION

Ce chapitre nous a permis de révéler le pouvoir hautement chimiosélectif de la (S)-ProNNP en cyclodimérisation du butadiène. Malheureusement, l'excès énantiomérique reste faible.

Des sélectivités en VCH proches de 100% ont aussi été obtenues en mettant en jeu deux équivalents de ligand par rapport au nickel avec les AMPP ou les bis(AMP).

L'utilisation de la modélisation moléculaire a permis, avec les hypothèses choisies, de déterminer la configuration du VCH conformément aux résultats expérimentaux.

CONCLUSION GENERALE

Le travail reporté dans ce mémoire présente de nouveaux systèmes actifs en dimérisation du butadiène.

Nous avons étudié particulièrement les réactions de cyclodimérisation du butadiène avec des systèmes à base de nickel zérovalent ou de nickel au degré d'oxydation II réduit par du borohydrure de sodium.

Les ligands utilisés sont des coordinats bidentates accessibles à partir d'aminoalcools ou de diamines.

En fonction des conditions opératoires et des ligands, des chimiosélectivités différentes sont obtenues.

Ainsi, dans la première partie de ce travail, nous présentons les résultats relatifs à la cyclodimérisation du butadiène en 2-méthylènevinylcyclopentane. Avec un nickel zérovalent, les AMPP orientent plutôt la réaction vers la formation sélective des octa-1,3,7-triènes. Par contre, l'utilisation de nickel bis(acétylacétonate) en présence de NaBH_4 a permis de former, malgré une très faible activité, le MVCP préférentiellement. Le comportement différent des ligands dans ces systèmes catalytiques peut être expliqué en considérant dans le second cas la formation d'un hydrure de nickel.

Cependant, quel que soit le système utilisé, un excès énantiomérique nul a toujours été obtenu sur le MVCP.

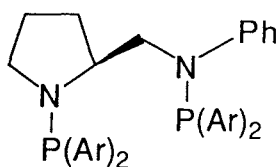
Une réaction de télomérisation particulière a été trouvée en présence de la (S)-ProNNP. Des télomères éthoxybutènes avec une sélectivité de 94% ont ainsi été obtenus.

Dans la seconde partie, nous mettons en évidence le caractère hautement chimiosélectif de la (S)-ProNNP dans la cyclodimérisation du butadiène en 4-vinylcyclohexène. Ainsi, une sélectivité de 91% a été obtenue. L'excès énantiomérique reste cependant faible (10%).

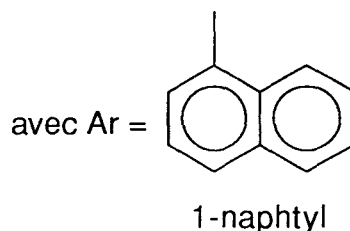
Par ailleurs, des sélectivités proches de 100% ont été atteintes en utilisant des rapports L_2/Ni de 2 avec les bis(AMP) et les AMPP.

Afin d'étudier la formation énantiosélective du VCH, nous avons utilisé un programme de modélisation moléculaire. A partir d'hypothèses formulées sur les espèces intermédiaires, il a été possible de calculer leurs énergies et d'en déduire la configuration majoritaire du VCH. Les résultats obtenus sur la configuration sont en accord avec l'expérience.

Ayant réussi à obtenir sélectivement le VCH en augmentant le caractère électrodonneur des coordinats, on peut envisager d'améliorer l'énantiosélectivité en encombrant au maximum le centre métallique. Ainsi, la synthèse du ligand "(S)-Napht-ProNNP" pourrait peut-être permettre d'augmenter l'ee sur le VCH. En effet, ce coordinat conserve les propriétés électroniques et le squelette carboné de la (S)-ProNNP mais la présence des deux groupements naphtyles sur les phosphores par rapport aux phényles augmente l'encombrement stérique autour du nickel.



(S)-Napht-ProNNP



PARTIE EXPERIMENTALE

I - ANALYSES

Les spectres RMN du proton ^1H et du carbone ^{13}C ont été obtenus à l'aide d'un appareil Brüker AC-300.

Les spectres RMN du phosphore ^{31}P ont été obtenus à l'aide d'un appareil Brüker WP-80.

Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés à l'aide d'un polarimètre Perkin-Elmer 141.

Les analyses chromatographiques en phase vapeur ont été effectuées :

- dans le cas de l'analyse des oligomères sur un chromatographe Chrompack CP 9001 à ionisation de flamme couplé à un intégrateur Spectra Physics et équipé d'une colonne CP Sil 5 CB (25 m X 0,12 mm).

- dans le cas de la détermination de l'excès énantiomérique du MVCP sur un chromatographe Delsi Série 30 à ionisation de flamme couplé à un intégrateur Delsi et équipé d'une colonne capillaire γ -cyclodextrine trifluoroacétylée (30 m * 0,25 mm).

II - RAMPE ET REACTEURS

Les synthèses des ligands, des complexes et les réactions catalytiques s'effectuent sous atmosphère inerte à l'aide d'une rampe composée d'une ligne à vide et d'une ligne à azote. Les tests catalytiques sont réalisés dans un réacteur en verre pouvant supporter une pression de quelques bars. L'étanchéité est assurée par un joint torique en téflon. Une tubulure latérale permet le dégazage et la mise sous atmosphère inerte pendant la charge du réacteur et les prises d'échantillons.

III - GAZ

L'azote U alimente les installations expérimentales après passage sur un tamis moléculaire (3\AA) .

IV - SOLVANTS

IV.1 - Toluène, THF et éther

Ceux-ci sont préalablement séchés sur CaCl_2 . Ils sont ensuite déperoxydés par passage sur une colonne d'alumine basique WOELM superactivée puis distillés sous courant d'azote sur respectivement sodium, potassium et amalgame sodium-potassium (1 Na/4 K) en présence de benzophénone.

IV.2 - Méthanol et éthanol

Ceux-ci sont obtenus très secs par distillation magnésienne sous courant d'azote des alcools absolus. Ils sont ensuite conservés en tube de Schlenk.

IV.3 - Triéthylamine

La triéthylamine commerciale (pureté = 99%) est séchée pendant 48 heures sur des pastilles de potasse puis distillée sous courant d'azote en présence d'isocyanate de phényle (2 % en masse par rapport à Et_3N).

IV.4 - Heptane

Après passage sur une colonne d'alumine basique, l'heptane est distillé sur sodium sous azote et conservé en tube de Schlenk.

V - LES SUBSTRATS

Le butadiène N25 provient de la société Air Liquide et est utilisé tel quel.

Le cycloocta-1,5-diène d'origine commerciale est d'abord déperoxydé sur une colonne d'alumine basique WOELM superactivée puis distillé sous azote sur du borohydrure de sodium. Ils sont conservés en tube de Schlenk à + 4°C.

VI - PRECURSEURS DES LIGANDS PHOSPHORES

VI.1 - Précurseurs phosphorés

- La chlorodicyclohexylphosphine (pureté > 99 %) et la chlorodiphénylphosphine technique sont d'origine commerciale. La chlorodiphénylphosphine est purifiée par distillation sous vide poussé et conservée à froid en tube de Schlenk où elle cristallise.

- La chlorodicyclopentylphosphine est préparée en deux étapes à partir de chlorure de cyclopentyle commercial.

1ère étape : Dans un tricol d'un litre muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome, 0,5 g (0,02 mol) de magnésium, 100 ml d'éther anhydre et quelques cm³ (\approx 0,05 mol) de chlorure de cyclopentyle sont introduits dans le ballon sous atmosphère inerte. Lorsque la réaction démarre, processus facilité par l'ajout d'un cristal d'iode, le chlorure d'alkyle restant (\approx 0,045 mol) en solution dans 200 cm³ d'éther est ajouté goutte à goutte au milieu réactionnel par l'intermédiaire de l'ampoule à brome. La température est contrôlée à l'aide d'un bain de glace. Le mélange est ensuite porté à reflux pendant une heure afin de former le chlorure de cyclopentylmagnésium.

2ème étape : Au moyen du même montage, on introduit environ 0,2 mol de PCl₃ fraîchement distillé en solution dans 120 cm³ d'éther anhydre. Le chlorure de cyclopentylmagnésium précédemment obtenu est placé dans l'ampoule à brome et introduit lentement sur PCl₃ en maintenant une température de -20°C. Le mélange doit être agité vigoureusement. Après avoir ajouté 300 cm³ d'éther anhydre, le mélange est porté à reflux pendant 1h30 puis laissé sous agitation à température ambiante pendant une nuit. Le mélange est alors filtré sur laine et coton de verre (sous azote) et le précipité de MgCl₂ rincé plusieurs fois avec de l'éther. Après évaporation du solvant, une huile jaunâtre est obtenue. Une distillation sous pression réduite permet de séparer la chlorodicyclopentylphosphine de la dichlorocyclopentylphosphine.

Rendement : 70 %

RMN ³¹P {¹H} : (C₆D₅CD₃ ; H₃PO₄ externe) : δ = 121,2 ppm

VI.2 - Précurseurs organiques

- Les aminoalcools chiraux (prolinol, isoalaninol, éphédrine ...) sont des produits commerciaux que l'on utilise sans purification préalable (pureté > 99 %). Ils peuvent être cependant séchés par distillation azéotropique en présence de toluène ou purifiés par formation d'un sel d'ammonium quaternaire.

- L'éthylènediamine a été distillée sous azote avant utilisation.

- La diamine chirale (S)-2-(anilinoéthylpyrrolidine) est utilisée telle quelle.

- Les autres diamines utilisées ont été synthétisées au laboratoire suivant les méthodes décrites ci-dessous :

- 1,2-bis(N-méthylamine)cyclohexane

A une solution aqueuse de soude (40 cm³, 8 g, 0,2 mol) sont additionnés 5 g (0,044 mol) de 1,2-bis(amino)cyclohexane dans un bain de glace. Une solution de chloroformate d'éthyle (7,6 cm³ - 0,095 mol) dans 40 cm³ de toluène y est additionnée goutte à goutte en 30 minutes. La solution est laissée agiter à température ambiante pendant deux heures. Un précipité blanc correspondant au 1,2-bis(éthoxycarbonyl-amino)cyclohexane apparaît rapidement. Celui-ci est isolé par filtration. Une purification par distillation azéotropique dans le toluène est nécessaire afin d'éliminer l'eau restante.

Rendement : 80 %

RMN ¹H(CDCl₃) = 1,71 (m, 4p) ; 2,03 (m, 4p) ; 3,32 (t, 2p) ; 4,92, 4,08 (q, 4p, 4Hz) ; 1,22 (t, 6p, 7 Hz)

La réduction est ensuite effectuée à partir de 4,5 g (0,018 mol) de bis-1,2(éthoxycarbonylamino)cyclohexane.

5 g (0,13 mol) de LiAlH₄ dans 75 cm³ de THF sont placés dans un ballon muni d'un réfrigérant. On ajoute petit à petit le carbamate sous forte agitation, le ballon étant maintenu dans un bain de glace. Après l'addition, l'ensemble est agité à température ambiante pendant 30 minutes puis porté à reflux une nuit. Le mélange réactionnel est ensuite refroidi dans un bain de glace et l'hydrure restant est neutralisé par 15 cm³ d'eau ajoutée goutte à goutte. Le précipité blanc formé est filtré et rincé trois fois avec du THF bouillant (150 cm³). Les filtrats obtenus sont évaporés jusqu'à obtention d'une huile jaune, le 1,2-bis(N-méthylamino)cyclohexane. Celle-ci est dissoute dans 50 cm³ d'éther et le chlorhydrate de l'amine est obtenu par saturation de la solution par de l'acide chlorhydrique gazeux.

Rendement : 50 %

RMN ^1H (D_2O) = 1,3 ; 2,2 (m, 8p) ; 3,5 (d, 2p, 4 Hz) ;
2,79 (d, 6p, 4 Hz).

RMN ^{13}C (D_2O) = 22,5 ; 26,0 ; 58,5 ; 31,8.

- *N,N'*-bis(*S*(-)-(*m*éthylbenzyl)éthylènediamine.

La (*S*)-méthylbenzylamine (21,2 g, 0,18 mol) et le diéthyloxalate (12,8 g, 0,09 mol) sont mélangés ensemble à température ambiante et sans addition de solvant. Le diamide est obtenu quasi instantanément sous forme d'un solide blanc qui est séché en tirant sous vide.

Rendement : 100 %

RMN ^1H (CDCl_3) = 1,54 (6p, d, 7 Hz) ; 5,05 (2p, m)
7,25 (10p) ; 7,75 (2p, d, 7 Hz)

RMN ^{13}C (CDCl_3) = 159,9 ; 141,9 ; 128,8 ; 127,7 ; 126,2 ;
49,5 ; 21,7

A une suspension de LiAlH_4 (16 g - 0,42 mol) dans 300 cm^3 de THF, le diamide finement divisé est additionné petit à petit. Après une nuit à reflux, le mélange réactionnel est refroidi. 16 cm^3 d'eau puis 16 cm^3 d'une solution de soude à 15 % sont ajoutés précautionneusement. Le solide inorganique formé est filtré et lavé avec 200 cm^3 de THF bouillant. Les filtrats sont concentrés jusqu'à obtention d'une huile jaune que l'on redissout dans l'éther. Après séchage sur MgSO_4 , le chlorhydrate de l'amine est obtenu par saturation de la solution avec HCl gaz.

Rendement : 50 %

RMN ^1H (CDCl_3) = 3,05 (4p, m) ; 8,03 (1p) ;
4,12 (2p, m) ; 7,4 (10p) ;
1,72 (6p, d, 7 Hz)

RMN ^{13}C (CDCl_3) = 59,4 ; 41,8 ; 20,6 ;
128,0 ; 129,5 ; 129,6 ; 135,4

VII - LIGANDS PHOSPHORÉS

VII.1 - Ligands arylés

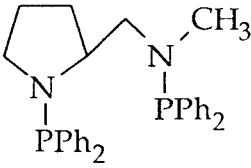
La chlorodiphénylphosphine (5,5 mmol) est pesée sous azote et mise en solution dans 10 cm³ d'éther anhydre. Le précurseur (2,5 mmol) (aminoalcool ou diamine) est directement pesé dans le ballon réactionnel puis dissous dans 50 cm³ d'éther anhydre additionné de 10 cm³ de triéthylamine. Après transfert du précurseur phosphoré sur le substrat à température ambiante, le mélange est agité magnétiquement de 3 à 48 heures. L'évolution de la réaction est suivie par RMN du ³¹P.

L'excès de PPh₂Cl, le chlorhydrate formé et éventuellement les oxydes sont éliminés par élution avec 3 x 20 cm³ d'éther sur une courte colonne d'alumine basique (10 cm) activée de grade 1, anhydre et conservée à 80°C avant emploi. Après évaporation du solvant sous vide poussé, on obtient soit un solide blanc, soit une huile incolore avec des rendements de 70 à 95 %.

Les ligands ainsi obtenus sont conservés en tube de Schlenk au réfrigérateur.

Ils sont caractérisés par analyse RMN du ³¹P{¹H} (C₆D₅CD₃, H₃PO₄ externe).

Ligand	RMN ³¹ P{ ¹ H}	
	P—O	P—N
(1R,2S)-Ephos	113,5	65,3
(1R,2S)-Méthylephos	112,8	-
(S)-ProNOP	114,4	46,4
(S)-IndaNOP	115,2	43,4
(S)-IsoalaNOP	108,2	67,7
(R)-Phénylalaphos	114,9	59,3
(S)-CarbéthoxyproNOP	108,8	56,6

Ligand	RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
(S)-ProNNP	65,9 et 46,0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NCH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{PPh}_2 \qquad \text{PPh}_2 \end{array}$	65,3
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{N-PPh}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	55,8
	63,9 et 42,7

VII.2 - Ligands alkyles

L'encombrement stérique des groupements alkyles secondaires et la basicité élevée des chlorodialkylphosphines entraînent une faible réactivité vis-à-vis des éphédrines. Dans ce cas, une nouvelle méthode de synthèse de ces ligands est décrite ci-dessous.

VII.2.a - Méthode classique

Une solution de 5,5 mmol de chlorodialkylphosphine dans 50 cm³ de triéthylamine anhydre est transférée sur 2,5 mmol de précurseur. Le mélange est porté à reflux sous azote et agité magnétiquement pendant 24 à 48 heures. Après refroidissement, l'excès de PR₂Cl, le chlorhydrate formé et les impuretés phosphorées éventuellement formées sont éliminés par passage sur une colonne d'alumine basique de grade 1 éluée par 3 x 20 cm³ d'éther anhydre.

Les ligands sont conservés en tube de Schlenk sous azote à +4°C. Ils sont caractérisés par RMN du phosphore ^{31}P .

Ligand	Rendement	RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
(S)-CpProNOP	94 %	57,0 et 142,0
(S)-CyProNOP	91 %	53,9 et 146,5

VII.2.b - Méthode utilisée pour l'éphédrine

La chlorodialkylphosphine (0,92 mmol) est pesée sous azote et placée en tube de Schlenk avec 10 cm³ d'éther anhydre. Le précurseur (0,46 mmol) est pesé directement dans le ballon réactionnel, dissout dans 50 cm³ d'éther et refroidi dans un bain de glace. On y ajoute goutte à goutte 1 mmol de BuLi 1,6 M dans l'hexane. La solution est laissée agiter une heure à 0°C puis on y transfère goutte à goutte la chlorodialkylphosphine. L'agitation est maintenue pendant 24 heures à température ambiante.

Le chlorure de lithium formé est filtré et le solvant est évaporé. Le ligand est obtenu sous forme solide et utilisé directement en catalyse.

Ces ligands sont caractérisés par analyse RMN ³¹P{¹H} (C₆D₅CD₃, H₃PO₄ externe).

Ligands	RMN ³¹ P{ ¹ H}
(1R,2S)-CyEphos	82,8 et 144,8
(1R,2S)-CpEphos	81,8 et 137,0

VII.3 - Ligands mixtes (arylalkyles)

Cette méthode a été utilisée pour synthétiser la (S)-Ph,Cy-ProNNP.

- 4,7 mmols de PCy₂Cl en solution dans 10 cm³ d'éther anhydre sont transférées sur 4,6 mmols de diamine en solution dans 20 cm³ d'éther et 10 cm³ de triéthylamine. Le mélange est agité magnétiquement durant 12 heures à température ambiante.

- 4,6 mmols de PPh₂Cl en solution dans 20 cm³ d'éther sont ensuite ajoutées goutte à goutte au mélange précédent. L'agitation est maintenue à température ambiante pendant 24 heures.

La fin de la réaction est contrôlée par analyse RMN ³¹P d'un échantillon prélevé au mélange.

La solution est ensuite filtrée sur alumine basique et éluée avec 3 x 20 cm³ d'éther. Après évaporation du solvant sous vide poussé, on obtient un solide jaune pâle.

Le ligand est caractérisé en RMN du ³¹P{¹H} (C₆D₅CD₃, H₃PO₄ externe) 51,4 et 64,8 ppm.

VIII - SYNTHÈSES DES CATALYSEURS

VIII.1 - Purification du bis(acétylacétonato)nickel

Le $\text{Ni}(\text{acac})_2$ est commercial avec une pureté de 95 %. Il est donc purifié par distillation azéotropique.

Dans un ballon d'un litre muni d'une arrivée d'azote, 50 g (0,2 mol) de $\text{Ni}(\text{acac})_2$ sont dissous dans 500 cm³ de toluène.

La solution est mise à reflux afin de distiller l'azéotrope eau-toluène (84°C) puis une partie importante du toluène. Le surnageant est ensuite transféré dans un tube de Schlenk sous azote et le toluène restant est évaporé jusqu'à obtention du $\text{Ni}(\text{acac})_2$ anhydre.

III.2 - Bis(cycloocta-1,5-diène)nickel

Dans un tricol muni d'une arrivée d'azote, 50g (0,5 mol) de $\text{Ni}(\text{acac})_2$ sont dissous dans 200 cm³ de toluène anhydre. Une fois la dissolution totale, on ajoute sous azote 115 ml (0,9 mol) de cycloocta-1,5-diène distillé, puis après refroidissement à -10°C, 6 cm³ de butadiène.

Dans un tube de Schlenk sous azote, on prépare une solution toluénique de triéthylaluminium (40 cm³ d' AlEt_3 (0,4 mol) dans 50 cm³ de toluène) que l'on refroidit dans un bain de glace.

Cette solution est transférée goutte à goutte sur la solution à -10°C de $\text{Ni}(\text{acac})_2$. L'agitation est alors maintenue pendant deux heures toujours à basse température. Le mélange réactionnel passe alors de la couleur vert foncé, au marron puis à l'orangé. Après décantation du précipité jaune de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ et élimination du surnageant, ce dernier est lavé à l'éther anhydre à 0°C. Le solide jaune d'or est ensuite séché sous vide poussé.

Il peut être éventuellement recristallisé dans un mélange toluène-cycloocta-1,5-diène (90/10).

Rendement = 60-80 %

Particularité : le $\text{Ni}(\text{COD})_2$ se décompose à l'air en nickel métallique noir. Il est conseillé de le conserver par petites quantités dans différents tubes de Schlenk sous azote à l'abri de la lumière et de toute source de chaleur.

VIII.3 - Synthèses des complexes NiL₄

Les complexes du type NiL₄ sont obtenus en faisant réagir deux équivalents de l'aminophosphinephosphinite ou de la bis(aminophosphine) sur un équivalent de Ni(COD)₂ en solution dans le toluène. Le mélange est agité magnétiquement pendant une demi-heure. Les complexes peuvent être isolés sous forme d'une poudre rouge orangé par évaporation du solvant. Ils sont analysés en RMN du ³¹P.

Ni[(1R,2S)-Ephos]₂ : massifs "OP" à 114 ppm et "NP" à 99 ppm

Ni[(S)-ProNNP]₂ : massifs "NP" à 79 ppm et "NP-Ph" à 64 ppm

IX - REACTIONS CATALYTIQUES

Dans un tube réactionnel en verre équipé d'un rotaflo, 1,4 mmols de Ni(COD)₂ sont dissoutes dans 5 cm³ de toluène anhydre.

Dans un tube de Schlenk, on pèse 1,4 mmols de ligand que l'on dissout dans 5 cm³ de toluène anhydre. 2g d'heptane utilisé comme étalon interne sont aussi introduits. Le coordinat est ensuite transféré sur le Ni(COD)₂. La solution prend instantanément la couleur rouge.

Dans le cas d'une réaction effectuée à partir d'un nickel au degré d'oxydation II, on introduit le Ni(acac)₂ dans le réacteur. On y transfère le ligand dissout dans le toluène et enfin le borohydrure de sodium dissout dans l'heptane et l'éthanol.

Le butadiène est alors piégé dans un tube de Schlenk refroidi dans un bain acétone-azote liquide à -20°C. Le volume de butadiène utilisé est calculé en prenant une densité de 0,6. Il est ensuite transféré dans le milieu réactionnel refroidi aussi à la température de -20°C.

Le tube réactionnel est alors placé dans un bain d'huile thermostaté à la température désirée, l'agitation étant assurée par un barreau aimanté.

Des prises d'échantillons sont effectuées régulièrement après refroidissement à -10°C du tube réactionnel. L'analyse de produits est effectuée par CPV sur une colonne CP Sil 5CB avec les conditions opératoires suivantes :

Pression en tête de colonne (gaz vecteur = azote)	0,25 bar
T _{détecteur} = T _{injecteur}	250°C
T(four)	50 à 150°C (10°C/mn)

Les sélectivités en dimères et les rendements des réactions sont calculés directement grâce aux équations suivantes :

$$\text{Rendement} = \frac{\text{Nombre total de moles de dimères}}{\text{Nombre de moles de butadiène introduit}} * 100$$

$$\text{Sélectivité en X} = \frac{\text{Nombre de moles du dimère X}}{\text{Nombre total de moles de dimères}} * 100$$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) R. E. Foster, R. S. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2303, (1948)
- (2) H. W. B. Reed, W. Reppe, *J. Chem. Soc.*, 1931, (1954)
- (3) W. Reppe, W. J. Schweckendiek, *Justus Lieb. Ann.*, 560, 104, (1948)
- (4) - a) G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, *Angew. Chem*, 78, 157, (1966)
G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5, 151, (1966)
- b) P. W. Jolly, G. Wilke, *The organic chemistry of nickel*, Vol II, Organic Synthesis, New York, (1975)
- c) P. W. Jolly, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 8, 671, (1982)
- (5) P. Heimbach, P. W. Jolly, G. Wilke, *Adv. Organomet. Chem.*, 8, 29, (1970)
- (6) P. W. Jolly, I. Tkatchenko, G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 10, 328, (1971)
- (7) H. Müller, D. Wittenberg, H. Seibt, E. Scharf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 4, 327, (1965)
H. Müller, D. Wittenberg, H. Seibt, E. Scharf, *Angew. Chem.*, 77, 318, (1965)
- (8) J. Feldman, O. Frampton, B. Saffer, M. Thomas, *ACS Preprints*, Division of petroleum chemistry, 9, A55-64, (1964)
- (9) G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2, 105, (1963)
G. Wilke, *Angew. Chem.*, 75, 10, (1963)
- (10) U. M. Dzhemilev, A. G. Kukovinets, G. A. Tolstikov, S. I. Spivak, Z. Sh. Akhmadishin, A. S. Shmelev, F. S. D'yachkovskii, *Bull. Acad. Sci. USSR*, 29, 7, 1056, (1981)
- (11) B. Bogdanovic, P. Heimbach, W. Oberkirch, K. Tanaka, G. Wilke, Conf. Chem., *Chem. Process Petro. Natur Gas*, Plenary Lecture, 1965, 32, (1968)
- (12) B. Bogdanovic, M. Kröner, G. Wilke, *Justus Ann. Chem.*, 699, 1, (1966)
- (13) G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Heimbach, M. Kröner, E. W. Müller, *Adv. Chem. Ser.*, 34, 137, (1962)
- (14) B. Bogdanovic, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, 143, (1969)
- (15) U. Schuchardt, E. N. Dos Santos, F. S. Dias, *J. Mol. Catal.*, 55, 340, (1989)
- (16) W. Brenner, P. Heimbach, H. Hey, E. W. Müller, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, 727, 161, (1969)
- (17) F. Brille, P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn, *Angew. Chem.*, 91, 428, (1979)

- F. Brille, P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8, 400, (1979)
- (18) P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn, *Catalysis in Chemistry and Biochemistry*, Theory and Experiment, Ed. B. Pullmann, 227, (1979)
- (19) - a) P. Heimbach, *Modern Chemistry and Industry*, IUPAC Symposium, (1968)
- b) P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn, B. Weimann, *Angew. Chem.*, 92, 567, (1980)
- c) P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn, B. Weimann, *Angew. Chem.*, 92, 569, (1980)
- (20) P. Heimbach, W. Brenner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6, 800, (1967)
- (21) Vogel, Ott, Gajek, *Liebigs Ann. Chem.*, 644, 172, (1961)
- (22) B. Barnett, B. Büsmeier, P. Heimbach, P. W. Jolly, C. Krüger, I. Tkatchenko G. Wilke, *Tetrahedron Lett.*, 15, 1457, (1972)
- (23) R. Benn, B. Büsmeier, S. Holle, P.W. Jolly, *J. Organomet. Chem.*, 279, 63, (1985)
- (24) J. F. Kohlne, L. H. Slauch, K. L. Nakamaye, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 5904, (1969)
- (25) P. Heimbach, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7, 882, (1968)
P. Heimbach, *Angew. Chem.*, 80, 967, (1968)
- (26) C. U. Pittman Jr., L. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 341, (1975)
- (27) A. Mortreux, F. Petit, G. Buono, G. Peiffer, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4, 631, (1987)
- (28) P. Denis, A. Mortreux, F. Petit, *J. Org. Chem.*, 49, 5274, (1984)
- (29) P. Denis, A. Jean, J. F. Croisy, A. Mortreux, F. Petit, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1292, (1990)
- (30) W. J. Richter, *J. Mol. Catal.*, 34, 145, (1986)
- (31) P. Cros, G. Buono, G. Peiffer, P. Denis, A. Mortreux, F. Petit, *New J. Chem.*, 11, 7, 573, (1987)
- (32) T. Ohta, K. Ebina, N. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 44, 1321, (1971)
- (33) M. L. H. Green, H. Munakata, *J. Chem. Soc.*, Dalton trans, 269, (1974)
- (34) S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, 26, 2451, (1967)
- (35) S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 41, 454, (1968)
- (36) S. Bertozzi, C. Iannello, G. U. Barretta, G. Vitulli, R. Lazzaroni, P. Salvadori, *J. Mol. Catal.*, 77, 1, (1992)
- (37) H. Müller, D. Wittenberg, H. Seibt, E. Scharf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 4, 327, (1965)
H. Müller, D. Wittenberg, H. Seibt, E. Scharf, *Angew. Chem.*, 77, 7, 318, (1965)
- (38) J. Beger, C. Duschek, H. Füllbier, W. Gaube, *Journal f. prakt. Chemie*, Band 316, Heft 1, 26, (1974)
- (39) J. Kiji, K. Masui, J. Furukawa, *Tetrahedron Lett.*, 2561, (1970)

- (40) J. Chatt, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 1718, (1960)
- (41) J. Kiji, K. Masui, J. Furukawa, *J. Chem. Soc.*, 1310, (1970)
- (42) J. Kiji, K. Masui, J. Furukawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 44, 1956, (1971)
- (43) J. Furukawa, J. Kiji, H. Konishi, K. Yamamoto, *Makromol. Chem.*, 174, 65, (1973)
- (44) J. Kiji, K. Yamamoto, S. Mitani, S. Yoshikawa, J. Furukawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 46, 1791, (1973)
- (45) R. Berger, H. Füllbier, W. Gaube, *Wiss. Z. Ernst - Moritz - Arndt - Univ., Greifswald, Math. Nat. Wiss. Reihe*, 35, 1, 43, (1986)
- (46) E. J. Smutny, H. Chung, K. C. Dewhirst, W. Keim, T. M. Shryne, H. E. Thyret, *Preprints - American Chemical Society - Division of petroleum Chemistry*, 4, 2, B100-111, (1969)
- (47) D. F. Schriver, *Acc. Chem. Res.*, 3, 231, (1970)
- (48) T. C. Shields, W. E. Walker, *Chem. Comm.*, 193, (1971)
- (49) F. J. Weigert, W. C. Drinkard, *J. Org. Chem.*, 38, 335, (1975)
- (50) D. Commereuc, Y. Chauvin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 652, (1974)
- (51) R. Baker, D. E. Halliday, T. N. Smith, *Chem. Comm.*, 1583, (1971)
- (52) R. Baker, A. H. Cook, T. N. Smith, *J. C. S., Perkin Trans II*, 1511, (1974)
- (53) J. M. Haigh, N. P. Slabbert, D. A. Thorton, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 3635, (1970)
- (54) R. Baker, A. H. Cook, T. N. Smith, *Tetrahedron Lett.*, 503, (1973)
- (55) D. Rose, *Tetrahedron Lett.*, 4197, (1972)
- (56) A. A. Orio, B. B. Chastain, H. B. Gray, *Inorg. Chem. Acta*, 3, 8, (1969)
- (57) R. Baker, A. H. Cook, T. N. Smith, *J. C. S., Perkin Trans II*, 1517, (1974)
- (58) R. Baker, D. E. Halliday, T. N. Smith, *J. Organomet. Chem.*, C61, 35, (1972)
- (59) R. Baker, A. H. Cook, T. N. Smith, *J. C. S., Perkin Trans II*, 1133, (1975)
- (60) J. Furukawa, J. Kiji, S. Mitani, S. Yoshikawa, K. Yamamoto, E. Sasakawa, *Chem. Lett.*, 1211, (1972)
- (61) - a) P. Pino, G. Consiglio, *Fundamental research in homogeneous catalysis plenum*, New York, 3, 519, (1979)
- b) P. Pino, G. Consiglio, *Pure and Appl. Chem.*, 55, 1781, (1983)
- c) E. Cesarotti, *Industrial Applications of homogeneous catalysis and related Topics*, France, livre du Congrès, 126, (1985)
- (61') D. Seebach, H. Dörr, B. Bastani, V. Ehrig, *Angew. Chem.*, 8, 982, (1969)
- (62) C. P. Casey, *J. Chem. Educ.*, 63, 3, 188, (1986)
- (63) B. Bogdanovic, B. Henc, B. Meister, H. Pauling, G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11, 1023, (1972)
- (64) - a) G. Buono, G. Peiffer, A. Mortreux, F. Petit, *J. C. S., Chem. Comm.*, 937, (1980)

- b) G. Buono, C. Triantaphylides, P. Denis, A. Mortreux, F. Petit, *J. Org. Chem.*, 50, 1781, (1985)
- (65) B. Bogdanovic, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12, 954, (1973)
- (66) J. Monkiewicz, G. Wilke, Résultats non publiés, cf ref 65
- (67) W. J. Richter, *J. Mol. Catal.*, 13, 201, (1981)
- (68) W. J. Richter, *J. Mol. Catal.*, 18, 145, (1983)
- (69) P. Cros, G. Buono, G. Peiffer, P. Denis, A. Mortreux, F. Petit, *New J. Chem.*, 11, 573, (1987)
- (70) H. Takaya, N. Hayashi, T. Ishigami, R. Noyori, *Chem. Lett.*, 813, (1973)
- (71) P. Denis, *Thèse de Docteur Ingénieur*, Lille, (1986)
- (72) A. Jean, *Thèse de Docteur Ingénieur*, Lille, (1986)
- (73) - a) H. Masotti, G. Peiffer, C. Siv, E. Joblet, R. Phan Tan Luu, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 98, 3, (1989)
- b) A. Bendayan, H. Masotti, G. Peiffer, C. Siv, R. Faure, *J. Organomet. Chem.*, 326, 289, (1987)
- (74) U. M. Dzhemilev, A. Z. Yakupova, G. A. Tolstikov, *Izv. Akad. Nauk., USSR*, English Translation, 1943, (1981)
- (75) E. Cesarotti, A. Chiesa, G. Ciani, A. Sironi, *J. Organomet. Chem.*, 251, 79, (1983)
- (76) M. Petit, A. Mortreux, F. Petit, G. Buono, G. Peiffer, *Nouv. J. Chem.*, 7, 593, (1983)
- (77) R. E. Harmon, S. K. Gupta, J. D. Brown, *Chem. Rev.*, 73, 21, (1973)
- (78) E. Cesarotti, A. Chiesa, G. d'Alphonso, *Tetrahedron Lett.*, 23, 2995, (1982)
- (79) G. Pracejus, A. Pracejus, *J. Mol. Catal.*, 24, 227, (1984)
- (80) M. Fiorini, G. M. Giongo, F. Marcati, W. Marconi, *J. Mol. Catal.*, 1, 451, (1975/1976)
- (81) M. Fiorini, F. Marcati, G. M. Giongo, *J. Mol. Catal.*, 4, 125, (1978)
- (82) C. Valentini, E. Cernia, M. Fiorini, G. M. Giongo, *J. Mol. Catal.*, 23, 81, (1984)
- (83) M. Fiorini, G. M. Giongo, *J. Mol. Catal.*, 5, 303, (1979)
- (84) K. Onuma, T. Ito, A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 53, 2016, (1980)
- (85) K. Hanaki, K. Kashiwabara, J. Fujita, *Chem. Lett.*, 489, (1978)
- (86) T. Mukaiyama, M. Asami, J. Hanna, S. Kobayashi, *Chem. Lett.*, 783, (1977)
- (87) D. Enders, H. Eichennauer, *Chem. Ber.*, 112, 2933, (1979)
- (88) M. Rahman, H. Y. Liu, A. Prock, W. P. Giering, *Organometallics*, 6, 650, (1987)
- (89) C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77, 313, (1977)
- (90) C. A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 2956, (1970)
- (91) C. A. Tolman, W. C. Seidel, L. W. Gosser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 53, (1974)
- (92) C. A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 2953, (1970)
- (93) L. S. Meriwether, M. L. Fiene, , 81, 4200, (1959)

- (94) J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Third Edition, Ed. J. Wiley, (1985)
- (95) K. A. Jensen, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 229, 265, (1965)
- (96) K. A. Jensen, P. H. Nielsen, C. T. Pedersen, *Acta Chem. Scan.*, 17, 4, 1115, (1963)
- (97) R. G. Hayter, F. S. Humiec, *Inorg. Chem.*, 4, 12, 1701, (1965)
- (98) G. Booth, J. Chatt, *J. Chem. Soc.*, 3238, (1964)
- (99) - a) V. Gramlich, G. Consiglio, *Helv. Chim. Acta*, 62, 4, 1016, (1979)
- b) V. Gramlich, C. Salomon, *J. Organomet. Chem.*, 73, C61, (1974)
- (100) L. H. Pignolet, W. D. Jr Horrocks, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1855, (1970)
- (101) J. J. Mc Garvey, J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 2531, (1975)
- (102) A. N. Nesmeyanov, L. S. Isaeva, L. N. Lorens, *J. Organomet. Chem.*, 129, 421, (1977)
- (103) D. G. Holah, A. N. Hughes, B. C. Hui, *Can. J. Chem.*, 55, 23, 4048, (1977)
- (104) A. N. Nesmeyanov, L. S. Isaeva, L. N. Morozova, P. V. Petrovskii, B. L. Tumanskii, B. V. Lokhin, Z. S. Klemenkova, *Inorg. Chim. Acta*, 43, 1, (1980)
- (105) J. S. Lomas, *L'actualité chimique*, Mai 1986, 7

LA MODELISATION MOLECULAIRE

Afin de déterminer les conformations énergétiquement favorisées, nous avons utilisé le CAChe = Computer Aided Chemistry, qui est un logiciel de modélisation moléculaire permettant de dessiner les molécules et d'explorer leurs propriétés. Le CAChe utilise un processus en trois étapes pour dessiner et optimiser la molécule :

- la création d'une structure moléculaire en utilisant le programme de dessin en deux ou trois dimensions
- l'optimisation de cette structure afin de diminuer son énergie
- l'exploration des conformations de la molécule afin d'obtenir la plus stable.

Nous allons expliquer chacune de ces étapes.

1 - Création de la molécule

Le dessin de la molécule est facilement effectué dans le programme Editeur qui prend en compte les hybridations des atomes, par exemple sp, sp², ..., leur valence, les longueurs de liaison, les différents types de liaison, par exemple liaison double, liaison de coordination,

2 - Optimisation de la molécule et calcul de l'énergie

Lorsque la molécule est dessinée, il est possible d'optimiser sa structure et de calculer son énergie. Différents programmes sont inclus dans le CAChe, mais nous détaillerons seulement celui que nous avons utilisé, à savoir Mechanics qui utilise la mécanique moléculaire [105] comme base.

Ce programme permet de trouver les géométries optimales des molécules et de calculer leurs énergies.

Le programme Mechanics se réfère aux méthodes classiques de physique newtonienne. Celles-ci décrivent les forces agissant sur les atomes en utilisant des équations empiriques. Les paramètres du champ de force contiennent des valeurs idéales ou dérivées de données expérimentales.

Ainsi, dans les calculs sont pris en compte :

- l'énergie d'élongation des liaisons

- l'énergie correspondant à une variation des angles
- l'énergie de torsion
- les interactions de "non-liaison", comme les liaisons hydrogène et les liaisons de Van der Waals.

L'énergie de la molécule varie en même temps que les positions des atomes et peut être décrite par une surface multi-dimensionnelle d'énergie. Cette surface d'énergie possède des sommets correspondants aux conformations très contraintes donc de très haute énergie et des vallées pour les conformations d'énergie minimale. Le but de l'optimisation de Mechanics est d'ajuster les positions des atomes pour trouver la géométrie optimale qui est un minimum sur la surface d'énergie. L'optimisation de la géométrie avec ce programme est effectuée en faisant bouger systématiquement tous les atomes jusqu'à ce que la force totale agissant sur chaque atome s'approche de zéro.

On obtient ainsi une conformation correspondant à un minimum d'énergie. Il faut cependant être sûr que c'est effectivement le minimum parmi toutes les conformations envisageables. En effet, le calcul peut être arrêté dans la mesure où un premier puits de potentiel a été atteint.

3 - Exploration des conformations de la molécule

A partir de la conformation donnée par le calcul précédent, il est possible de faire varier pas à pas certains paramètres sur la molécule (angles dièdre entre certains atomes, angles de liaison, ...) et à chaque nouvelle valeur du paramètre choisi de trouver la conformation de plus basse énergie. On peut ainsi trouver de nouvelles conformations plus basses en énergie que celle déjà calculée. On génère ainsi des cartes de potentiel, par exemple : $\text{Energie} = f(\text{Angle dièdre})$.

L'utilisation du CAChe est donc assez aisée et permet d'accéder rapidement aux conformations les plus stables.